

## **BAB I**

### **PENGENALAN**

#### **1.1 Latar Belakang**

Hari ini sains dan teknologi telah memasuki era nanosains dan nanoteknologi. Nanosains bertujuan untuk memahami sifat bahan yang mempunyai saiz dalam dimensi atom atau dalam ukuran nanometer dan memikirkan peluang kegunaannya bagi pengembangan nanoteknologi (Rohrer, 1996, Cohen, 2001). Sementara ini, bahan nanostruktur yang telah banyak dikaji adalah bahan silikon (Murase, *et.al* 1995, Zhang, *et.al* 2001, Nishio, *et.al* 2001) dan karbon (Yu, *et.al* 2002). Bahan nanotub karbon, nanoserabut karbon dan nanozarah karbon menjadi bahan yang sangat menarik sebab ianya mempunyai struktur dan sifat yang tidak lazim. Sebagai contoh, nanotub karbon boleh bersifat sama ada sebagai semikonduktor atau logam bergantung kepada garis tengah dan kekiralannya (Yu, *et.al* 2002).

Selain berperanan bagi kehidupan, karbon juga wujud sebagai bahan yang dapat diperolehi dalam beberapa bentuk. Intan adalah karbon semula jadi yang mempunyai ketumpatan dan kekerasan yang tinggi (van De Lagemaat, 1998). Ianya terbentuk daripada karbon tulin yang tersusun dalam struktur hablur tetrahedral dengan ikatan kovalen tunggal. Jenis karbon yang lain adalah grafit. Karbon jenis ini mempunyai struktur ikatan tunggal dan ganda yang tersusun dalam satah datar yang hanya

mempunyai ikatan antara satah yang lemah. Perbezaan morfologi antara intan dan grafit menyebabkan sifat dan kegunaannya berbeza. Oleh kerana sifat-sifatnya, intan menjadi bahan yang menarik untuk diterapkan dalam bidang teknologi. Namun, intan merupakan bahan yang jarang terjumpa, sehingga ianya berharga mahal. Oleh itu ramai penyelidik saintifik telah memulakan untuk mengkaji satu prosidur bagi penyediaan intan secara buatan di dalam makmal (Gielen, 1995) dan ianya boleh disediakan pada suhu lebih dari 600°C (Robertson dan Milne, 1998).

Selanjutnya, karbon yang mempunyai sifat seperti intan telah berjaya disediakan. Ianya dipanggil *karbon serupa intan* (DLC). Penamaan karbon serupa intan berasal daripada pola pembelauan yang tak dikenali yang diperolehi pada bahan tersebut (Lee, 1993). Karbon serupa intan dapat disediakan pada suhu yang lebih rendah berbanding dengan suhu penyediaan intan. Ianya boleh disediakan pada suhu bilik, sehingga dapat ditumbuhkan di atas substrat kaca (Robertson dan Milne, 1998). Oleh itu kos penyediaan karbon serupa intan lebih murah berbanding dengan kos penyediaan intan. Walau bagaimanapun, karbon serupa intan masih mempunyai sifat yang ekstrim seperti kekerasan, modulus kekenyalan, mempunyai afiniti elektron yang negatif dan bersifat lengai sama ada secara fizik atau kimia seperti halnya pada intan (Robertson, 2002a).

Beberapa jenis filem karbon telah ditumbuhkan dalam proses penyediaan intan buatan (Chamberlain, 1995). Salah satunya adalah karbon amorfus (a-C). Karbon amorfus merupakan fasa tak teratur daripada karbon tanpa keteraturan dalam julat jauh (Haerle, 2001). Apabila digunakan hidrokarbon dalam proses penyediaan intan, tidak karbon sahaja yang boleh ditumbuhkan, namun atom hidrogen juga didapati dalam filem yang terhasil sehingga menghasilkan bahan baru yang dikenali sebagai *karbon amorfus terhidrogen* (a-C:H) (Gielen, 1995). Bahan ini terdiri daripada jaringan amorfus yang mempunyai konfigurasi atom tempatan sama ada berstruktur tetrahedral seperti intan, atau heksagonal seperti grafit (Sagnes, 1998). Struktur tersebut menghasilkan filem yang tumpat dan keras seperti intan. Bahan ini menunjukkan sifat-sifat mekanik seperti kekerasan yang tinggi, geseran yang rendah dan mempunyai sifat



yang stabil seperti halnya pada intan (Fang, *et.al* 2001, Mokuno, *et.al* 2002). Sama ada a-C atau a-C:H, kedua-duanya termasuk dalam jenis karbon serupa intan (Robertson, 2002). Selanjutnya, karbon nanotub dan karbon berstruktur nano telah berjaya ditumbuhkan daripada karbon serupa intan (Sarangi, *et.al* 2001).

Filem a-C:H mempunyai pekali geseran yang lebih rendah dan lutsinar optik yang lebih tinggi berbanding a-C (Chan, *et.al* 2001). Karbon amorfus terhidrogen telah menarik minat ramai penyelidik dalam beberapa dekad terakhir ini dan telah dikaji secara meluas tidak hanya sifat mekaniknya, namun juga sifat optik dan elektriknya (Manage, 1998, Alves, *et.al* 2001). Oleh kerana sifatnya yang unik, bahan tersebut telah digunakan bagi pelbagai penerapan dalam industri (Fukui, *et.al* 2001), antaranya adalah sebagai penebat (Helmich, *et.al* 1998), penyalut (Lacerda, *et.al* 2002, Yin, *et.al* 1996), optik inframerah, peranti perkakas, peranti anti pantulan dan mikroelektronik (Yin, *et.al* 1996). Sifat bahan a-C:H yang berasaskan a-C:H juga telah menarik para penyelidik (Veres, *et.al* 2002) seperti a-C:H:F (Valentini, *et.al* 2001a, Valentini, *et.al* 2001b, Valentini, *et.al* 2002a, Valentini, *et.al* 2002b, Jacobson, 2002a) dan a-C:H:N (Szurmack, 1998, Anguita dan Silva, 2000, Valentini, *et.al* 2001b, Braca, *et.al* 2002, Kildemo, *et.al* 2002). Pendopan saput a-C:H jenis-p dan jenis-n juga telah berjaya dilakukan (Chan, 1997). Demikian juga pendopan a-C:H dengan Sn (Inoue, *et.al* 1998) dan dengan oksigen (Braca, *et.al* 2002) telah dilakukan.

Terdapat pelbagai kaedah yang sesuai bagi penyediaan filem a-C:H dan secara asas boleh dibahagikan menjadi dua, iaitu pemendapan wap fizik (PVD) dan pemendapan wap kimia diperkuat plasma (PECVD) (Sagnes, 1998). Pemendapan wap fizik membabitkan percikan atom karbon daripada karbon pepejal sasaran dengan menggunakan spesis gas yang bertenaga seperti ion argon yang dihasilkan oleh nyahcas (Lu, 1999). Dalam kaedah tersebut dapat diperolehi filem a-C:H apabila dalam sistem pemendapan tersebut ditambahkan gas hidrogen (Fanchini, *et.al* 2002) atau campuran Ar/CH<sub>4</sub> (Lazar, *et.al* 2002).

Secara asasnya PECVD merupakan proses pemendapan wap kimia (CVD) yang menggunakan plasma bagi mempertingkatkan tindak plasma yang berlaku dalam proses pemendapan satu bahan. Penggunaan plasma pada kaedah PECVD membolehkan suhu pemendapan menjadi lebih rendah berbanding dengan yang berlaku secara termokimia (Reif dan Kern, 1991 dan Konuma, 1991). Kaedah PECVD merupakan kaedah yang popular bagi penyediaan filem tipis dan biasa digunakan di dalam industri mikroelektronik (Date, *et.al* 1999, Konuma, 1991). Penyediaan bahan baru yang digunakan untuk sistem seperti litar *ultralarge-scale integrated* (ULSI), sel tenaga suria, panel paparan mendatar dan sistem optik telah membuat kaedah PECVD menjadi bertambah penting (Cote, *et.al* 1999). Kaedah tersebut telah digunakan secara meluas bagi penyediaan filem a-C:H (Sagnes, 1998) yang melibatkan sama ada kaedah pemendapan plasma arus terus (DC) (Chan, 1997, Manage, 1998, Sagnes, 1998, Sarangi, *et.al* 2000a, Sarangi, *et.al* 2000b), pemendapan plasma frekuensi radio (RF) (Benmassoud dan Paynter, 1996, Rusli, *et.al* 1996, Cheng, *et.al* 1999, Koos, *et.al* 2002a, Kildemo, *et.al* 2002), pemendapan plasma gelombang mikro (Kim, 2000, Fang, *et.al* 2002, Nagatsu, *et.al* 2002), plasma gelombang mikro elektron siklotron resonans-frekuensi radio ( Hong, *et.al* 2000a, Hong, *et.al* 2000b). Dalam penyelidikan ini, satu sistem PECVD konvensional telah direkabentuk dan dibina bagi penyediaan filem a-C:H.

Sifat a-C:H secara langsung bergantung kepada kaedah pemendapan, jenis gas dan keadaan pemendapan (Kim, 2000), dan berhubungan kepada struktur filem, manakala struktur filem pula bergantung kepada keadaan dan proses pertumbuhannya (Sagnes, 1998, Sagnes, *et.al* 1999). Dalam sistem PECVD, beberapa parameter pemendapan akan mempengaruhi sifat dan struktur filem (Luft dan Tsuo, 1993). Oleh itu pengawalan keadaan pemendapan perlu dilakukan bagi mengembangkan teknik pemendapan dan pengoptimuman sifat a-C:H. Walau bagaimanapun, hubungan antara struktur mikro, sifat filem dan pembolehubah dalam satu reaktor PECVD secara ekstrim tidak mudah diterangkan (Bao, 1996).

Filem a-C:H mempunyai struktur yang kompleks, dengan rangkaian dan konfigurasi yang berbeza-beza (Manage, 1998). Meskipun a-C:H telah diterapkan dalam pelbagai bidang kegunaan, kefahaman mengenai struktur a-C:H masih bercanggah (Hong, *et.al* 2000) dan masih mencabar secara saintifik, seperti kefahaman mengenai struktur ikatan kimia (Sagnes, *et.al* 1999) dan hubungannya dengan mekanisme pemendapan. Beberapa kajian menunjukkan bahawa struktur a-C:H berhubungan dengan sifat bahan tersebut (Valentini, *etal* 2001a, Manage, 1998, Robertson, 1997, Rusli, *et.al* 1996, Koos, *et.al* 2002a, Koos, *et.al* 2002b).

Program penyelidikan ini telah memfokuskan kepada pembinaan sistem DC PECVD dan mengkaji struktur a-C:H yang dihasilkan dan mengkaji hubungan antara struktur dengan keadaan pemendapan. Sifat fotopendarcahaya juga dikaji kerana berhubungan dengan struktur filem (Koos, *et.al* 1998, Rusli, *et.al* 1996, Robertson, 1997, Koos, *et.al* 2002a, Koos, *et.al* 2002b). Sistem PECVD dengan nyahcas arus terus digunakan, sebab ianya mempunyai beberapa kebaikan berbanding dengan teknik RF PECVD, iaitu: tidak memerlukan peralatan pemadanan (matching), sistem penjana kuasa yang tidak rumit, mudah dibina dalam skala yang besar dan geometri reaktor mempunyai konfigurasi yang sederhana (Sarangi, *et.al* 2000a) serta kos pembinaannya yang murah.

Secara amnya, penjana DC dengan kuasa tinggi telah digunakan bagi penyediaan filem a-C:H (Chan, 1997, Manage, 1998, Sagnes, 1998, Sarangi, *et.al* 2000a, Sarangi, *et.al* 2000b). Meskipun kuasa tinggi dapat menghasilkan laju pemendapan filem a-C:H yang tinggi, ianya boleh mengakibatkan peningkatan suhu substrat (Benmassoud dan Paynter, 1996). Selain itu, menurut Knight dan Lujan (1979) kuasa tinggi juga boleh menyebabkan wujudnya struktur turus sehingga filem menjadi tak homogen. Wujudnya struktur turus pada filem tidak dikehendaki sebab ianya menghasilkan filem yang mempunyai sifat elektronik kurang baik (Luft dan Tsuo, 1993). Bagi mengelakkan berlakunya peningkatan suhu substrat dan wujudnya struktur turus, dalam program penyelidikan ini telah dibangun satu reaktor DC PECVD dengan kuasa rendah. Namun demikian, penggunaan kuasa rendah boleh mengakibatkan

penghasilan plasma menjadi tidak cekap bagi reaktor dengan sistem elektrod tak simetri. Oleh itu, bagi mempertingkatkan kecekapan penghasilan plasma, telah dibangun reaktor plasma DC dengan cawan Faraday seperti yang digunakan oleh Sarangi, *et.al* (2000) dalam reaktor medan pelana sumber alur atom laju (saddle field fast atom beam source).

Pada sistem PECVD konvensional, gas hidrokarbon diuraikan di antara dua elektrod dengan penguja DC atau RF. Dalam kajian digunakan gas metana sebagai sumber gas. Gas argon digunakan sebagai pencampur gas metana kerana penambahan argon secara cekap boleh meningkatkan kadar pengionan reaktan dalam plasma (Chang, *et.al*, 2002). Parameter pemendapan yang dikaji adalah tekanan kebuk, jarak antara elektrod, kadar campuran gas metana dengan argon dan suhu substrat.

## 1.2 Objektif

- (1) Merekabentuk, membina dan mencirikan sistem DC PECVD
- (2) Menyediakan filem tipis a-C:H dengan menggunakan sistem DC PECVD yang telah direkabentuk dan dibina untuk pelbagai keadaan pemendapan.
- (3) Mencirikan struktur filem a-C:H yang terhasil dengan menggunakan spektrometer inframerah, spektrometer Raman, mikroskop pengimbasan elektron (SEM) dan analisis pembelauan sinar-X (XRD)
- (4) Mencirikan sifat fotopendarcahaya filem a-C:H yang terhasil dengan menggunakan spektrometer fotopendarcahaya

### 1.3 Skop

Program penyelidikan yang dijalankan merangkumi rekabentuk dan pembinaan sistem PECVD, penyediaan dan pencirian struktur filem tipis a-C:H untuk pelbagai keadaan pemendapan. Dalam kerja yang dilakukan, telah dikaji karakteristik nyahcas sistem PECVD sebagai fungsi parameter tekanan, jarak elektrod, nisbah metana dengan argon dan suhu katod (substrat). Pengaruh pelbagai keadaan pemendapan ke atas struktur a-C:H seperti tekanan, jarak elektrod, kadar campuran gas metana dengan argon dan suhu substrat telah dikaji secara sistematik dalam tesis ini. Struktur a-C:H yang ditumbuhkan telah dikaji dengan menggunakan kaedah spektroskopi inframerah, spektroskopi Raman, mikroskop elektron pengimbasan (SEM) dan kaedah pembelauan sinar-X (XRD). Selanjutnya spektrometer fotopendarcahaya digunakan bagi menganalisis sifat fotopendarcahaya filem yang disediakan dengan sistem yang dibina. Berdasarkan kepada hasil analisis struktur, mekanisme pemendapan filem a-C:H yang terhasil juga akan dibincangkan.

### 1.4 Kandungan Tesis

Tesis ini dimulai dengan pengenalan yang dituliskan dalam Bab I yang menguraikan tentang latar belakang, objektif, skop penyelidikan dan kandungan tesis. Selanjutnya dalam Bab II akan dibincangkan mengenai sifat karbon amorfus terhidrogen seperti struktur, sifat fotopendarcahaya dan proses pertumbuhan. Dalam Bab III akan dibincangkan mengenai pembangunan sistem pemendapan.

Kaedah penyediaan dan pencirian filem karbon amorfus terhidrogen dilaporkan pada Bab IV. Bab ini menguraikan secara terperinci mengenai penyediaan sampel karbon amorfus terhidrogen dan pencirian ke atas struktur dan sifat fotopendarcahaya. Laporan mengenai hasil eksperimen dan perbincangan diuraikan dalam Bab V, manakala kesimpulan dan cadangan untuk kajian seterusnya diberikan pada Bab VI.

## BAB II

### KARBON AMORFUS TERHIDROGEN ( $\alpha$ -C:H)

#### 2.1 Pengenalan

Amorfus dapat diertikan sebagai tiada struktur, manakala bahan amorfus ditakrifkan sebagai pepejal yang kedudukan atom-atomnya tersusun secara rawak (Hamakawa, 1982). Ianya tidak mempunyai keberkalaan julat jauh di dalam rangkaian kekisinya (Hamakawa, 1982, Brodsky, 1985). Namun keberkalaan julat pendek masih kekal (Takahashi dan Konagai, 1986). Oleh yang demikian, takrif bahan yang mempunyai keberkalaan julat pendek boleh digunakan tanpa kewujudan keberkalaan julat jauh. Struktur tersebut secara empirik ketara pada corak belauannya, iaitu menunjukkan corak cincin yang lebih kabur berbanding dengan cincin Bragg yang tajam daripada pepejal hablur (Broodsky, 1985).

Konsep keberkalaan dalam hablur merupakan kunci penting bagi menjelaskan keadaan pepejal. Melalui konsep tersebut boleh digunakan teori struktur jalur yang berasaskan gelombang Bloch bagi menerangkan sifat-sifat fizik daripada hablur (Hamakawa, 1982). Namun, lantaran bahan amorfus tidak mempunyai struktur berkala seperti halnya dalam hablur, maka teori struktur jalur yang berasaskan gelombang Bloch tidak boleh digunakan bagi menerangkan sifat-sifat bahan amorfus (Luft dan Tsuo, 1993).

Konsep yang biasa digunakan bagi menerangkan struktur jalur tenaga keadaan pepejal adalah konsep ketumpatan keadaan elektron,  $N(E)$ . Mott dan Davis (1971) mentakrifkan bahawa kuantiti ketumpatan keadaan,  $N(E)dE$  adalah jumlah keadaan eigen dalam unit isipadu bagi elektron dalam sistem dengan arah spin yang diberikan dengan tenaga antara  $E$  dan  $E+dE$ . Ciri utama bagi bahan hablur ialah mempunyai ketumpatan keadaan,  $N(E)$  dengan struktur yang tajam, sama ada di dalam jalur valens atau jalur konduksi. Tepi jalur yang tajam dalam ketumpatan keadaan menghasilkan satu perigi julat tenaga tak dibenarkan yang muktamat (Nagels, 1985).

Beberapa model struktur jalur telah dicadangkan bagi sistem amorfus. Meskipun didapati pelbagai pendapat yang berbeza, wujud satu kesamaan, iaitu kewujudan konsep *ekor jalur* (Nagels, 1985). Menurut Mott dan Davis (1971), keadaan akan tersetempat apabila satu elektron terletak dalam kawasan ekor jalur.

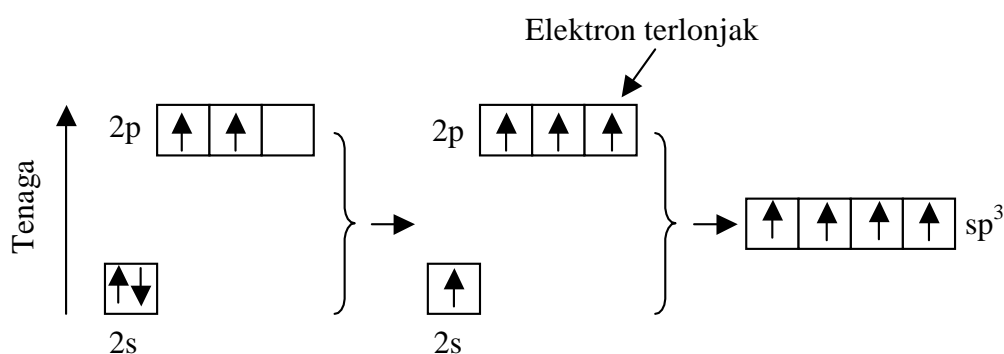
Dalam bab ini akan dibincangkan mengenai karbon amorfus terhidrogen (a-C:H). Perbincangan dimulai dengan ikatan penghibridan pada karbon, struktur a-C:H, dilanjutkan dengan sifat fotoperndar cahaya dan proses pertumbuhan. Beberapa hal yang dibincangkan pada bahagian struktur adalah ikatan dengan hidrogen, nisbah ikatan hibrid  $sp^2/sp^3$ , kecacatan, model Anderson dan pengaruh keadaan pemendapan ke atas struktur a-C:H. Pada bahagian proses pertumbuhan akan dibincangkan secara ringkas mengenai proses tindakbalas dalam plasma metana dan mekanisme pertumbuhan a-C:H.

## 2.2 Ikatan Penghibridan Pada Karbon

Pada keadaan asas, karbon mempunyai konfigurasi elektron  $1s^2 2s^2 2p^2$  dengan empat elektron yang berada di dalam petala L, iaitu dua elektron dalam orbital s dan dua yang lain dalam orbital 2p. Pada orbital atom 2s dan 2p ini, atom karbon boleh mengalami tiga penghibridan, iaitu orbital  $sp^3$ ,  $sp^2$  dan  $sp^1$  (Manage, 1998, Robertson,

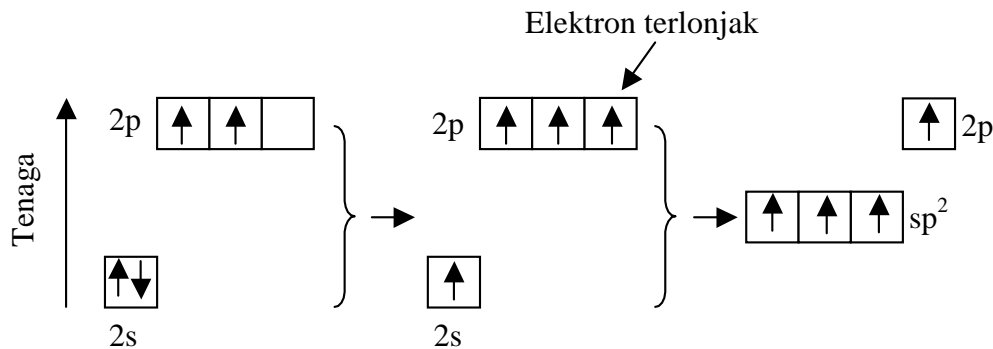
2002a). Secara amnya, dalam karbon hanya kedudukan  $sp^2$  dan  $sp^3$  yang wujud (Manage, 1998).

Intan mempunyai ikatan  $sp^3$  tetrahedral yang berasal daripada penghibridan orbital satu s dan tiga p pada satu atom individual (Sagnes, 1998). Orbital  $sp^3$  boleh terbentuk apabila satu elektron daripada orbital 2s terlonjak ke orbital 2p yang kosong seperti ditunjukkan pada Rajah 2.1 (Manage, 1998). Keadaan ini dipanggil orbital molekul  $\sigma$  dan ikatannya dipanggil *ikatan  $\sigma$*  (Manage, 1998, Sagnes, 1998). Empat orbital terhibrid  $sp^3$  dalam atom karbon membentuk empat ikatan sama ada dengan atom atau molekul jiran.



Rajah 2.1: Penghibridan ikatan  $sp^3$  pada karbon

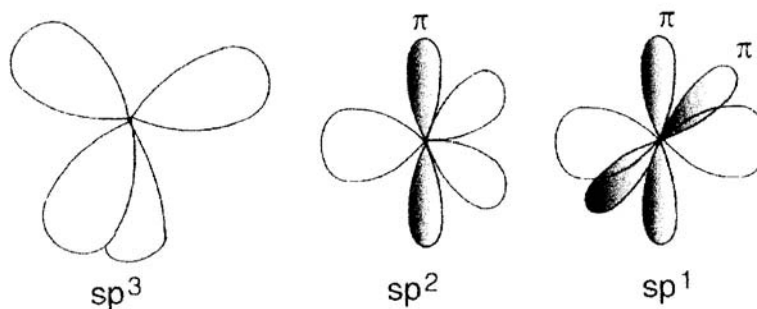




Rajah 2.2: Penghibridan  $sp^2$  dalam karbon

Struktur grafit mempunyai orbital  $sp^2$  trigonal yang berasal daripada tiga orbital 2p karbon yang bergabung membentuk tiga orbital  $sp^2$  (Rajah 2.2) (Manage, 1998). Apabila keadaan  $sp^2$  daripada satu atom karbon terletak dalam satah yang sama, keadaan p akan terhalakan tegak lurus dengan satah ini dan dipanggil keadaan  $\pi$  (Sagnes, 1998). Ikatan yang melibatkan dua keadaan  $sp^2$  antara atom berjiran dipanggil ikatan  $\sigma$  dan ikatan keadaan p yang tersetempat dikatakan ikatan  $\pi$  (Sagnes, 1998).

Rajah 2.3 menunjukkan bentuk ikatan terhibrid  $sp^3$ ,  $sp^2$  dan  $sp^1$ . Dalam konfigurasi  $sp^3$  seperti pada intan, empat elektron valens atom karbon, masing-masing ditentukan pada orbital  $sp^3$  secara tetrahedral, yang membuat ikatan  $\sigma$  menghasilkan pasangan atom. Konfigurasi  $sp^2$  dalam koordinat tiga dimensi, seperti dalam grafit, tiga daripada empat elektron valens memasuki orbital  $sp^2$  yang dihalakan secara trigonal, yang membentuk ikatan  $\sigma$  dalam satu satah. Elektron ke empat daripada  $sp^2$  berada dalam orbital p  $\pi$ , dengan normal berada pada satah ikatan  $\sigma$ . Orbital  $\pi$  ini

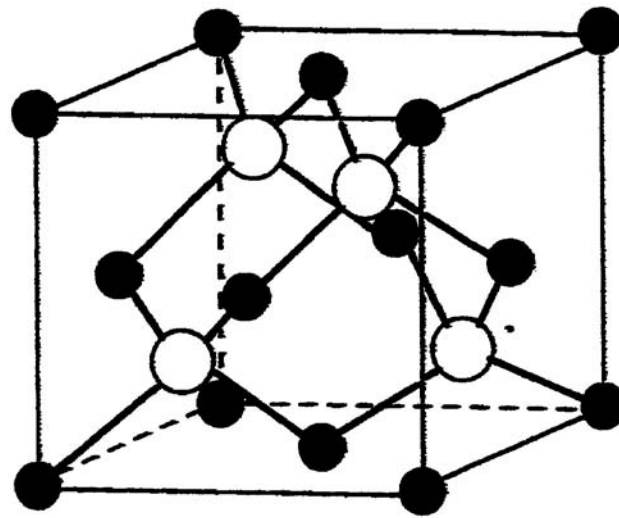


Rajah 2.3: Ikatan hibrid  $sp^3$ ,  $sp^2$  dan  $sp^1$  (Robertson, 2002a)

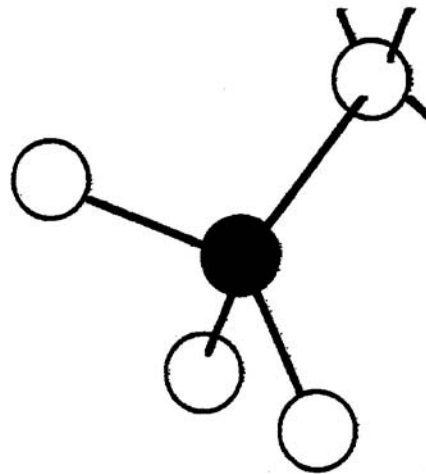
membentuk ikatan  $\pi$  yang lebih lemah dengan satu orbital  $\pi$  pada satu atau lebih atom berjiran. Dalam konfigurasi  $sp^1$ , dua daripada empat elektron valens memasuki orbital  $\sigma$  yang masing-masing membentuk satu ikatan  $\sigma$  yang dihalakan sepanjang satah-x, dan dua yang lainnya memasuki orbital  $p\pi$  dalam arah y dan z (Robertson, 2002a). Ikatan  $\pi$  menyokong pengasingan antara kedudukan  $sp^2$  dengan  $sp^3$ , sehingga kedudukan  $sp^2$  boleh saling berpasangan membentuk konfigurasi rantai atau cincin (Godet dan Beberan-santos, 2001).

Intan merupakan karbon hablur dengan 100 % ikatan hibrid  $sp^3$ , manakala grafit adalah karbon hablur dengan 100 % ikatan hibrid  $sp^2$ . Intan mempunyai dua struktur hablur asas, iaitu simetri kubus dan simetri heksagonal (Shahedipour, 1998, Trout, 2001). Rajah 2.4 menunjukkan sel unit kubus intan dan struktur ikatan di sekitar satu atom.

Grafit juga mempunyai dua struktur, iaitu heksagon dan rombohedron (Lee, 1993, Shahedipour, 1998, Trout, 2001). Rajah 2.5 menunjukkan struktur grafit heksagon dan rombohedron. Atom karbon dalam grafit monohablur terjadi dalam beberapa lapisan selari dengan jarak antara dua lapisan berjiran menjadi 3.354 Å pada suhu bilik. Di dalam masing-masing lapisan, atom karbon mempunyai jarak 1.12 Å dan

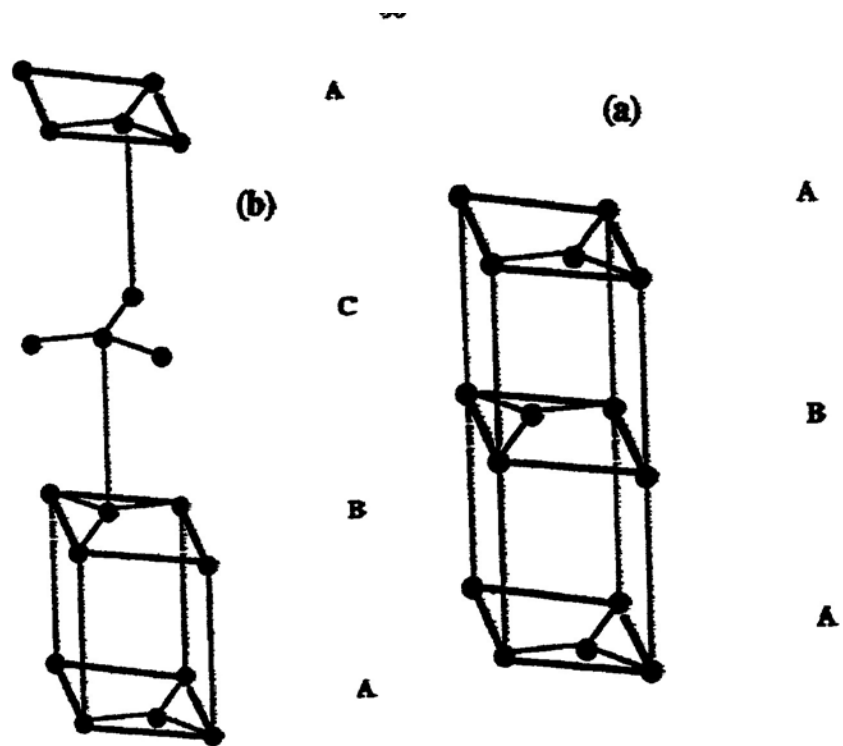


(a)



(b)

Rajah 2.4: (a) Struktur kubus intan (b) ikatan di sekitar atom dalam struktur intan (Lee, 1993)



Rajah 2.5: Struktur grafit: (a) heksagon dan (b) rombohedron (Lee, 1993)

antara satu atom karbon dengan yang lain membentuk jaringan heksagon nalar (Lee, 1993). Bentuk karbon yang lain adalah fulleren (Manage, 1998) yang mempunyai ikatan hibrid  $sp^1$  dengan molekul yang besar. Ianya mempunyai kestabilan dan bentuk molekul yang tidak sama dengan grafit atau intan.

Fasa tak hablur karbon adalah amorfus yang mengandungi campuran ikatan hibrid  $sp^3$  dan  $sp^2$  yang mempunyai sifat antara intan dan grafit (Manage, 1998). Karbon amorfus dapat dianggap sebagai jaringan berterusan  $sp^2$  dan  $sp^3$  (Chen dan Robertson, 1998). Filem karbon amorfus boleh dihasilkan dengan jangkauan ikatan  $sp^3$  dan  $sp^2$  yang bergantung kepada keadaan pemendapan, manakala filem dengan ketumpatan ikatan  $sp^3$  yang tinggi dipanggil karbon serupa intan (Gilkes, *et.al* 1998, Teo, *et.al* 2002). Filem ini biasanya mempunyai kandungan ikatan  $sp^3$  dalam julat 50 – 80 % (Lee, *et.al* 1998). Karbon serupa intan biasanya bersifat amorfus apabila mempunyai jumlah ikatan hibrid  $sp^2$  lebih banyak berbanding jumlah ikatan  $sp^3$  (Umehara, *et.al* 2002).

### 2.3 Struktur a-C:H

Karbon amorfus dengan ketumpatan hidrogen yang bererti, dirujuk sebagai karbon amorfus terhidrogen (a-C:H) (Manage, 1998). Dalam a-C:H, karbon boleh didapati sama ada dalam bentuk ikatan tetragonal, trigonal atau linear, manakala ikatan bebas akan tertepu oleh hidrogen (Patil, *et.al* 2000). Kandungan hidrogen dalam filem a-C:H dipengaruhi oleh tenaga kinetik ion dalam proses pemendapan plasma (von Keudell, 2001). Filem a-C:H boleh mengandungi lebih daripada 50 % atom hidrogen, bergantung kepada kaedah pemendapan dan parameter eksperimen (Patil, *et.al* 2000). Ikatan hidrogen akan menghasilkan struktur yang lebih terbuka dengan ketumpatan rendah, dan berkurangnya kekerasan dengan bertambahnya kandungan hidrogen (Britton, *et.al* 1999). Beberapa sifat daripada pelbagai bentuk karbon ditunjukkan pada Jadual 2.1.

Jadual 2.1 Beberapa sifat pelbagai bentuk karbon (Manage, 1998)

	Ketumpatan (g.cm <sup>-3</sup> )	Kekerasan (GPa)	sp <sup>3</sup> %	Hidrogen %
Intan	3.515	100	100	-
Grafit	2.267	-	0	-
a-C:H keras	1.6 - 2.2	10 - 40	30 - 60	20 - 40
a-C:H lembut	0.9 - 1.6	<5	50 - 80	40 - 65

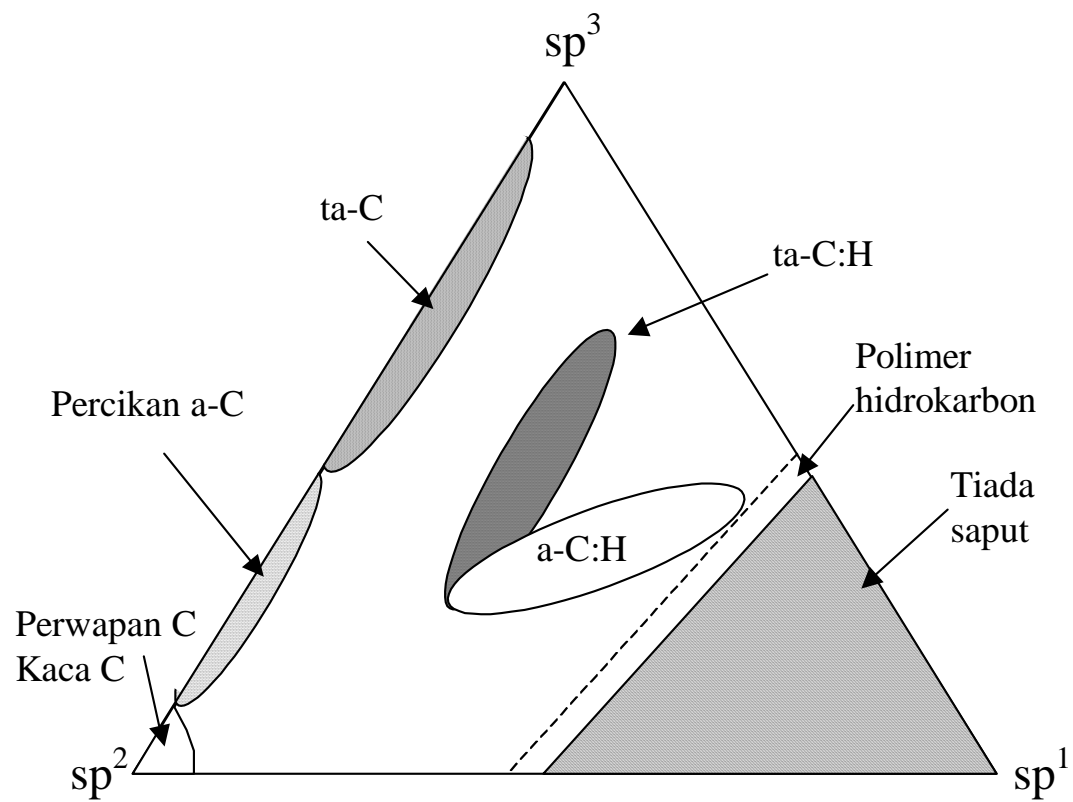
Karbon amorfus dengan kandungan ikatan sp<sup>3</sup> yang tinggi dipanggil karbon serupa intan (DLC) (Teo, *et.al* 2002). Filem a-C:H dipanggil sebagai karbon serupa intan apabila mempunyai sifat fizik seperti kekerasan, serapan dan pantulan optik yang serupa dengan intan (Benmassoud dan Paynter, 1996). Menurut Robertson (1997), karbon serupa intan boleh juga ditakrifkan sebagai fasa metastabil sama ada a-C atau a-C:H yang mengandungi ikatan sp<sup>3</sup> yang bererti (significant), manakala selebihnya ditempati oleh ikatan sp<sup>2</sup> dan sp<sup>1</sup>. Dengan demikian, karbon serupa intan terdiri daripada karbon amorfus yang mengandungi kedua-dua jenis ikatan grafit (sp<sup>2</sup>) dan jenis ikatan tetragonal intan (sp<sup>3</sup>) dan sifatnya merupakan peralihan antara sifat intan, grafit dan polimer hidrokarbon (Patil, *et.al* 2000, Chang, *et.al* 2002). Kedudukan sp<sup>3</sup> bererti menggunakan keempat-empat elektron valens karbon untuk membentuk ikatan  $\sigma$  tetrahedral dengan empat atom yang berhampiran seperti mana dalam hablur, manakala kedudukan sp<sup>2</sup> membentuk ikatan  $\sigma$  normal pada tiga atom jiran dalam satu satah dan satu ikatan  $\pi$  yang lemah, normal pada satah tersebut seperti dalam grafit (Robertson, 1997).

Karbon serupa intan adalah bahan yang bersifat semikonduktor dengan kandungan ikatan sp<sup>3</sup> > 80 % (Satyanarayana, 1998). Karbon amorfus tak terhidrogen yang mengandungi ikatan sp<sup>3</sup> tinggi boleh ditakrifkan sebagai karbon amorfus tetrahedral (ta-C) (Robertson, 1996a, Satyanarayana, 1998), manakala bagi karbon

amorfus terhidrogen yang mengandung ikatan  $sp^3$  tinggi pula ditakrifkan sebagai tetrahedral terhidrogen (ta-C:H) (Robertson, 1996a). Filem ta-C:H biasanya mengandung ikatan  $sp^3 > 60\%$  (Conway, *et.al* 2000) dengan ikatan hidrogen  $\approx 30\%$  (Kleinsorge, *et.al* 2001). Filem ta-C:H yang mengandung hidrogen kurang daripada 30 % dengan ikatan  $sp^3$  melebihi 70 % telah disediakan oleh Morrison, *et.al* (1999), sedangkan filem ta-C yang mengandung 84 – 88 % ikatan  $sp^3$  telah dilaporkan oleh Polo, *et.al* (2000).

Robertson (1996) telah mencadangkan satu gambar rajah yang menunjukkan komposisi a-C:H, ta-C:H dan ta-C seperti pada Rajah 2.6. Filem a-C:H biasanya mengandung atom  $sp^2$  dan atom  $sp^3$  yang seimbang dengan kepekatan hidrogen yang tinggi (Theye, *et.al* 2002). Pembentukan grafit menjadi ta-C adalah melalui tiga peringkat seperti di bawah (Ferrari, 2002):

1. grafit  $\rightarrow$  grafit nanohablur (nc-G)
2. grafit nanohablur  $\rightarrow sp^2$  a-C
3. a-C  $\rightarrow$  ta-C ( $\rightarrow 100\%$   $sp^3$  ta-C, intan cacat).



Rajah 2.6: Gambar rajah yang menunjukkan komposisi a-C:H, ta-C:H dan ta-C

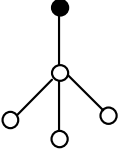
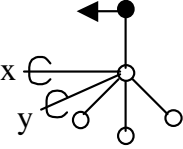
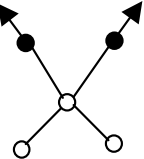
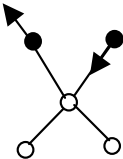
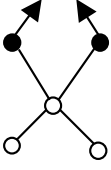
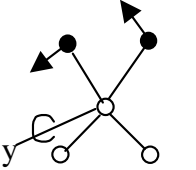
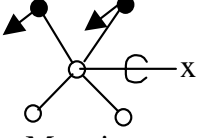
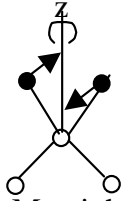
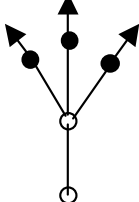
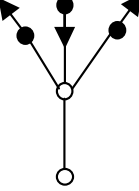
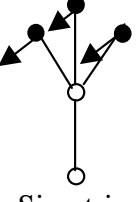
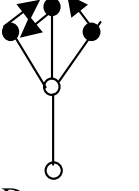
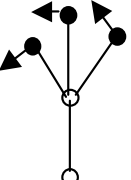
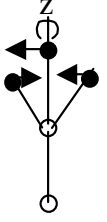


### 2.3.1 Ikatan Hidrogen

Konfigurasi hidrogen dalam a-C:H kemungkinan mempunyai bentuk kumpulan CH, CH<sub>2</sub> dan CH<sub>3</sub>, manakala ikatan antara C dengan H boleh berbentuk penghibridan sp<sup>3</sup>, sp<sup>2</sup> dan sp<sup>1</sup> (Robertson, 1996b, Manage, 1998). Kedudukan sp<sup>3</sup> membentuk empat ikatan  $\sigma$  C-C trigonal atau C-H tetrahedral dan kedudukan sp<sup>2</sup> membentuk tiga ikatan  $\sigma$  C-C trigonal dan satu ikatan  $\pi$  C-C atau C-H (Kim, 2000). Dengan menggunakan kaedah serapan inframerah boleh dikenalpasti jenis getaran bagi setiap ikatan.

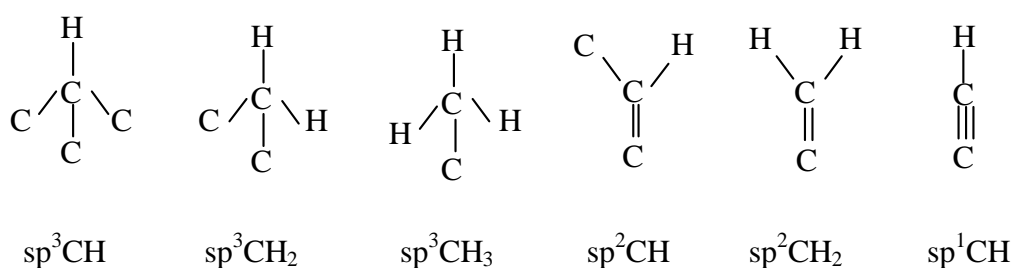
Menurut sejarah, spektroskopi getaran inframerah telah dijumpai oleh Coblenz pada tahun 1905 (Ryzkowski, 2001). Spektroskopi inframerah adalah kaedah yang berguna untuk menyelidiki ikatan hidrogen dalam a-C:H (Cheng, *et.al* 1999). Menurut Stief, *et.al* (1996), analisis terperinci spektroskopi inframerah filem a-C:H pertama kali dikaji oleh Dischler, *et.al* (1987). Seperti pada silikon amorfus terhidrogen (a-Si:H) (Takahshi dan Konagai, 1986), terdapat dua jenis ragam getaran pada a-C:H, iaitu (1) yang membabitkan perubahan panjang ikatan C-H berupa ikatan *regangan* (bond stretching) atau berupa ikatan *sudut* atau ikatan *pembengkokan* (bond bending) dan (2) yang membabitkan pusingan kumpulan sebagai satu unit tegar sama ada berupa mod getaran *goyangan* (rocking), *kibasan* (wagging) atau *pemiuhan* (twisting).

Ragam getaran regangan C-H wujud pada jalur serapan yang berhampiran dengan 3000 cm<sup>-1</sup>, manakala serapan yang disebabkan oleh getaran C-H bagi mod goyangan, kibasan, pembengkokan dan pemiuhan berlaku antara 700-1500 cm<sup>-1</sup> (Manage, 1998). Simetri tempatan dan mod getaran kumpulan ikatan CH, CH<sub>2</sub> dan CH<sub>3</sub> menyerupai mod getaran pada a-Si:H seperti ditunjukkan pada Rajah 2.7.

CH	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">   <div style="text-align: right;"> <p>● H</p> <p>○ C</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 5px;"> <p>Regang</p> <p>Bengkok (menggoyang atau mengipas)</p> </div>
CH <sub>2</sub>	<div style="display: grid; grid-template-columns: 1fr 1fr 1fr; gap: 10px;"> <div style="text-align: center;">  <p>Simetri</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Tak simetri</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Menggantung Bengkok</p> </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Regang</div> <div style="display: grid; grid-template-columns: 1fr 1fr 1fr; gap: 10px;"> <div style="text-align: center;">  <p>Menggoyang</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Mengipas</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Memiu</p> </div> </div>
CH <sub>3</sub>	<div style="display: grid; grid-template-columns: 1fr 1fr 1fr 1fr; gap: 10px;"> <div style="text-align: center;">  <p>Simetri</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Degenerat</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Simetri</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Degenerat</p> </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Regang</div> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Canggaan</div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;">  <p>Menggoyang, mengipas</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Memiu</p> </div> </div>

Rajah 2.7: Ragam getaran ikatan C-H

Seperti telah dibincangkan, satu atom karbon terhibrid  $sp^3$  mempunyai ikatan kovalen tunggal bagi empat atom karbon jiran dalam struktur tetrahedral, manakala atom karbon terhibrid  $sp^2$  hanya mempunyai tiga ikatan kovalen bagi tiga atom jiran, dengan satu ikatan merupakan ikatan rangkap ( $\sigma$  dan  $\pi$ ). Rajah 2.8 menunjukkan skema pelbagai macam penghibridan karbon yang wujud dalam a-C:H. Dapat dilihat pada Rajah 2.8 bahawa satu atau dua atom hidrogen boleh terikat dengan atom karbon. Ditunjukkan pula ikatan karbon terhibrid  $sp^1$  juga wujud pada a-C:H (Gielen, 1996).



Rajah 2.8: Pelbagai bentuk penghibridan  $sp^3$  pada a-C:H

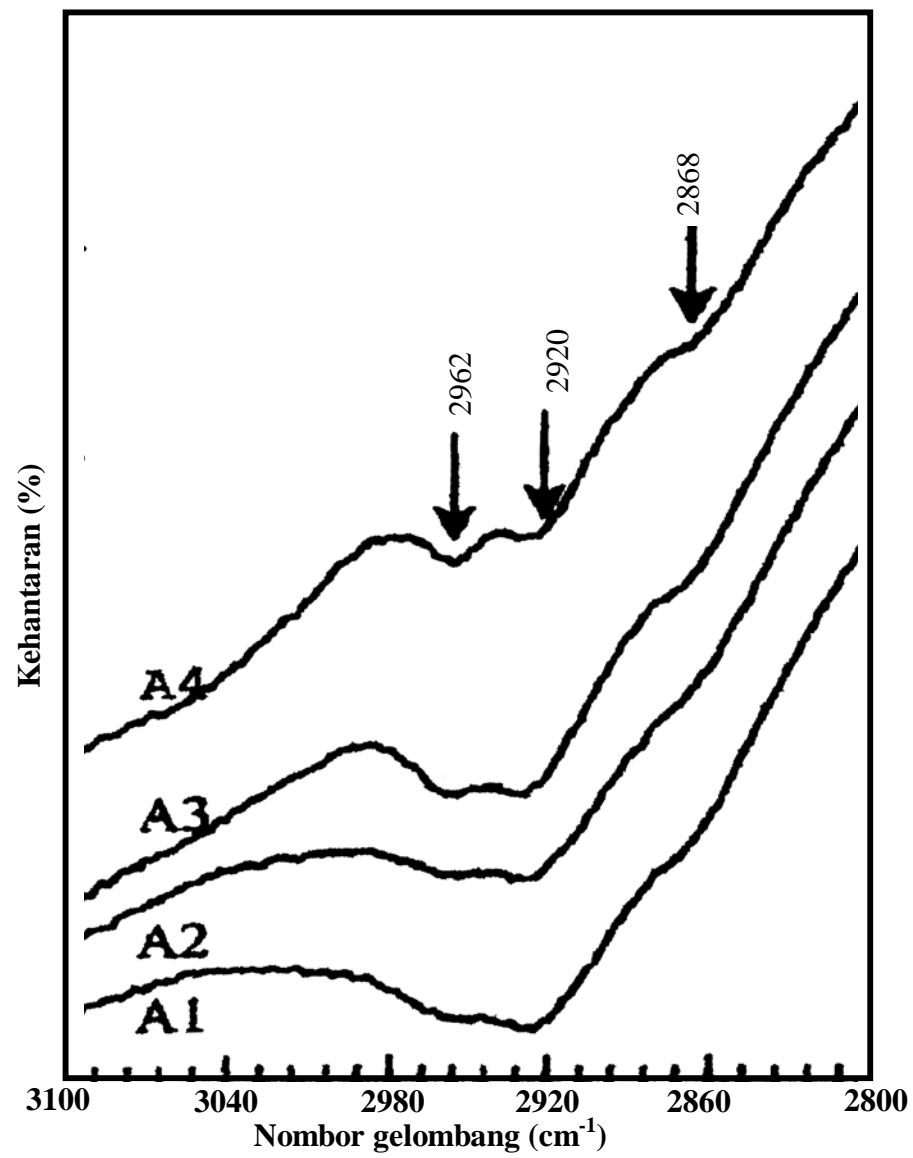
Spektrum inframerah untuk ragam getaran regangan filem a-C:H yang berhampiran dengan  $2900\text{ cm}^{-1}$  telah dilaporkan dalam beberapa literatur, antaranya oleh Mutsukura, *et.al* (1991). Mereka melaporkan wujudnya tiga puncak utama, iaitu pada  $2960\text{ cm}^{-1}$  (ikatan  $CH_3$  tak simetri),  $2930\text{ cm}^{-1}$  (ikatan CH dan  $CH_2$  tak simetri) dan  $2870\text{ cm}^{-1}$  (ikatan  $CH_3$  simetri) yang kesemuanya adalah berikatan hibrid  $sp^3$ . Sementara itu, Vascan, *et.al* (1999) telah memperolehi wujudnya puncak serapan inframerah getaran regangan pada frekuensi  $3050\text{ cm}^{-1}$  ( $sp^2$  CH aromatik),  $3020\text{ cm}^{-1}$  ( $sp^2$   $CH_2$  olefinik),  $3000\text{ cm}^{-1}$  ( $sp^2$  CH olifenik),  $2960\text{ cm}^{-1}$  ( $sp^3$   $CH_3$  anti simetri),  $2950\text{ cm}^{-1}$  ( $sp^2$   $CH_2$  olifenik),  $2925\text{ cm}^{-1}$  ( $sp^3$   $CH_2$  anti simetri),  $2915\text{ cm}^{-1}$  ( $sp^3$  CH),  $2870\text{ cm}^{-1}$  ( $sp^3$   $CH_3$  simetri),  $2855\text{ cm}^{-1}$  ( $sp^3$   $CH_2$  simetri). Eksperimen yang diperolehi Cheng, *et.al* (1999) menunjukkan wujudnya serapan pada  $2920$  dan  $2850\text{ cm}^{-1}$ ,  $2870$

$\text{cm}^{-1}$  dan  $2955 \text{ cm}^{-1}$  pada a-C:H, manakala Cho, *et.al* (2002) melaporkan wujudnya jalur serapan yang berhampiran dengan  $2875$ ,  $2930$ , dan  $2960 \text{ cm}^{-1}$  bagi masing-masing ikatan terhibrid  $\text{sp}^3 \text{CH}_3$  (simetri),  $\text{CH}_2$  (tak simetri) dan  $\text{CH}_3$  (taksimetri). Demikian juga Manage (1998) telah mencerap serapan inframerah masing-masing pada frekuensi  $2850 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{sp}^3 \text{CH}_3$  simetri),  $2870 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{sp}^3 \text{CH}_3$  simetri),  $2920 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{sp}^3 \text{CH}_2$  tak simetri atau  $\text{sp}^3 \text{CH}$ ),  $2965 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{sp}^3 \text{CH}_3$  tak simetri),  $3000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{sp}^2 \text{CH}$  olefenik) dan  $3045 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{sp}^2 \text{CH}$  aromatik).

Spektrum dalam julat  $3100 \text{ cm}^{-1}$  hingga  $2800 \text{ cm}^{-1}$  juga telah dicerap oleh Chen (1999) seperti ditunjukkan pada Rajah 2.9 untuk empat sampel dengan pelbagai keadaan pemendapan (lihat Jadual 2.2). Serapan yang tajam telah diperolehi pada puncak  $2868 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2920 \text{ cm}^{-1}$  dan  $2962 \text{ cm}^{-1}$  yang masing-masing menandakan ragam getaran peregangan  $\text{sp}^3 \text{CH}_3$  simetri,  $\text{sp}^3 \text{CH}_2$  tak simetri dan  $\text{sp}^3 \text{CH}_3$  tak simetri.

Jadual 2.2 Keadaan pemendapan a-C:H pada eksperimen Chen (1999)

Sampel	Pendopan $\text{N}_2$	Sepuh lindap
A1	0	-
A2	11.4 %	-
A3	0	2 jam, $450^\circ\text{C}$
A4	0	2 jam, $450^\circ\text{C}$



Rajah 2.9: Spektrum FTIR filem a-C:H yang dilaporkan oleh Chen (1999).

Hidrogen mempunyai peranan penting dalam menentukan sifat a-C:H (Walters, *et.al* 1996). Menurut Cheng, *et.al* 1999, hidrogen dalam a-C:H memainkan peranan penting dalam pembentukan tegasan intrinsik dalaman. Tegasan wujud daripada pemadatan kekisi kerana rangkaian hidrogen di dalam filem. Berkurangnya kandungan hidrogen berperanan pada pengurangan tegasan dalaman. Penghidrogenan akan menyebabkan pengurangan ikatan  $sp^2$  C=C dan  $sp^2$  C-H. Pembentukan karbon berikatan rangkap daripada karbon berikatan tunggal dengan membebaskan ikatan hidrogen akan mengurangkan panjang ikatan karbon. Sebagai contoh: panjang ikatan  $sp^3$  C-C adalah 1.54 Å, manakala panjang ikatan  $sp^2$  C=C adalah 1.34 Å. Hubungan antara kandungan hidrogen dengan kandungan ikatan  $sp^2$  telah dikaji oleh Sagnes (1998). Beliau memperolehi bahawa pengurangan kepekatan hidrogen berkadar terus dengan peningkatan kepekatan  $sp^2$  C=C.

### 2.3.2 Nisbah Ikatan $sp^2/sp^3$

Struktur intan, grafit dan karbon takteratur boleh dikenalpasti dengan menggunakan spektroskopi Raman. Intan mempunyai mod aktif Raman tunggal pada  $1332\text{ cm}^{-1}$ , manakala grafit hablur tunggal mempunyai mod aktif Raman pada  $1580\text{ cm}^{-1}$  (ditandakan “G” bagi grafit). Grafit tak teratur mempunyai mod ke dua di sekitar  $1350\text{ cm}^{-1}$  (ditandakan “D” untuk takteratur) (Robertson, 2002a, Robertson, 2002b). Keamatan mod G dan D biasanya dituliskan sebagai  $I_G$  dan  $I_D$  yang masing-masing menunjukkan keamatan fasa grafit dan keamatan ketakteraturan (Ghosh, *et.al* 2002). Puncak G wujud kerana getaran peregangan (stretching) ikatan  $sp^2-sp^2$  dan lebar puncak G berkadar dengan pengherotan dan tegasan filem (Robertson, 2002c)

Tuinstra dan Koenig (dalam Robertson, 2002a) telah mencatat bahawa nisbah keamatan mod D dan G,  $I_D/I_G$  berubah secara songsang dengan panjang korelasi dalam satah,  $L_a$  atau saiz butiran grafit:

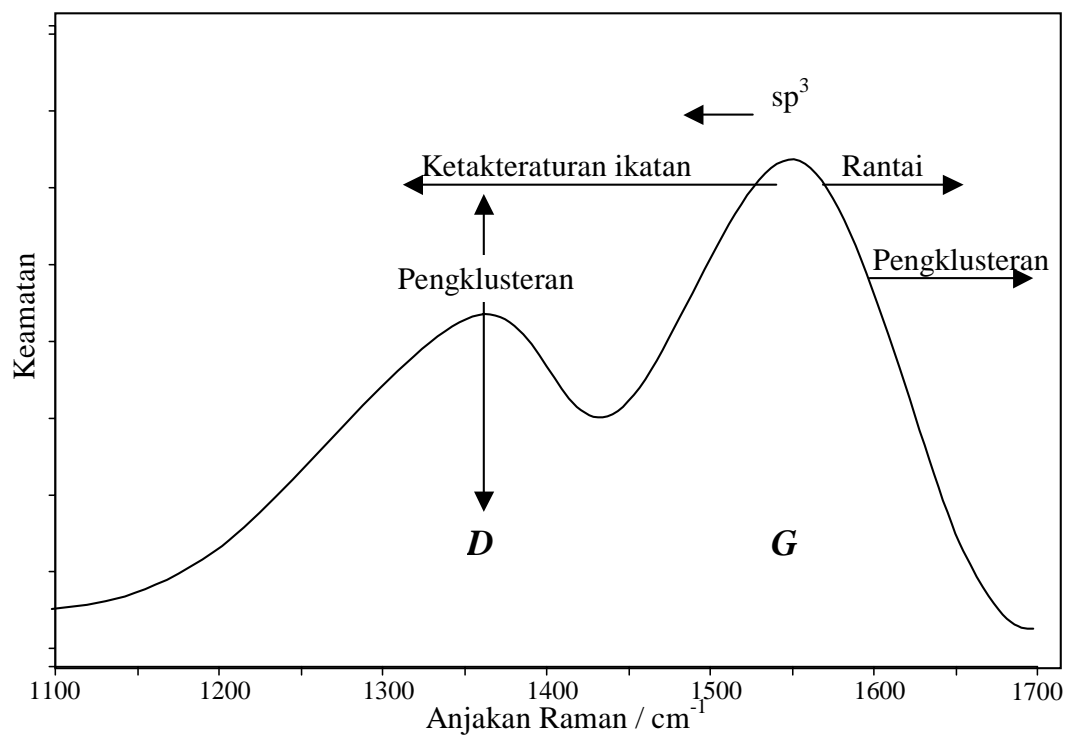
$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{c}{L_a} \quad (2.1)$$

dengan  $c$  adalah satu pemalar. Ini bererti bahawa  $I_D/I_G$  berkadar dengan banyaknya cincin pada tepi butiran. Sudah pasti bahawa hubungan di atas tidak boleh digunakan bagi  $L_a$  yang mempunyai nilai sifar.

Anjakan puncak  $G$  dan  $D$  pada a-C:H boleh terjadi akibat beberapa faktor seperti ditunjukkan pada Rajah 2.10. Menurut Ferrari (2002), spektrum Raman a-C:H bergantung kepada faktor-faktor berikut:

- (1) fasa pengklusteran  $sp^2$
- (2) panjang dan sudut ikatan ketakteraturan
- (3) kewujudan sama ada cincin atau rantai  $sp^2$
- (4) nisbah  $sp^2/sp^3$ .

Nisbah jalur ketakteraturan,  $D$  terhadap jalur grafit,  $G$  menunjukkan kuatnya kewujudan ikatan  $sp^2$  di dalam filem (Lacerda, *et.al.* 2002). Spektrum Raman tidak boleh digunakan untuk mendapatkan nisbah  $sp^3/sp^2$  filem a-C:H secara langsung (Bugaev, *et.al* 2000). Namun demikian, beberapa maklumat kualitatif boleh diperolehi daripada nisbah keamatan  $I_D/I_G$ . Nisbah  $I_D/I_G$  telah dihubungkan dengan nisbah ikatan  $sp^3/sp^2$ . Penyusutan nisbah  $I_D/I_G$  secara amnya telah digunakan sama ada sebagai petunjuk ketakteraturan dalam a-C:H atau pertambahan nisbah kandungan ikatan  $sp^3/sp^2$  (Cho, *et.al* 2002), manakala pertambahan nisbah  $I_D/I_G$  dipercayai sebagai pertambahan ketakteraturan di dalam filem (Lejeune, *et.al* 2001).



Rajah 2.10: Beberapa faktor yang memberi kesan kepada letak dan tinggi puncak *G* dan *D* spektrum Raman pada karbon tak teratur.



Nisbah ikatan penghibridan  $sp^3/sp^2$  juga boleh dikenalpasti dengan menggunakan kaedah spektroskopi fotoelektron sinar-X (XPS) (Jackson dan Nuzzo, 1995, Sagnes, 1998, Hong, *et.al* 2000b, Haerle, *et.al* 2001, Chen dan Lue, 2001) dan pengukuran dengan kaedah *spatially resolved electron energy loss spectroscopy* (EELS) (Tomozeu, *et.al* 1999). Pada eksperimen XPS, foton sinar-X bertindakbalas dengan elektron yang berada pada petala dalam daripada satu atom sehingga membebaskan fotoelektron. Elektron yang berada di petala luar kemudian mengisi kekosongan petala dalam, dan memindahkan lebih tenaga kepada elektron lain yang berada di dalam petala luar. Tenaga elektron daripada petala luar yang dibebaskan dengan lebih tenaga itulah yang diukur. Proses pertukaran tenaga tersebut dipanggil sebagai proses Auger (Sagnes, 1998). Peratus ikatan  $sp^2$  C=C dalam a-C:H boleh dikenalpasti dengan membandingkan spektrum elektron Auger yang teruja sinar-X dengan spektrum untuk grafit (100%  $sp^2$  C=C) seperti halnya spektrum intan (100%  $sp^3$  C-C). Pecahan ikatan  $sp^3$  yang dikenalpasti bersesuaian dengan banyaknya ikatan  $sp^3$  C-C dan  $sp^3$  C-H (Sagnes, 1998).

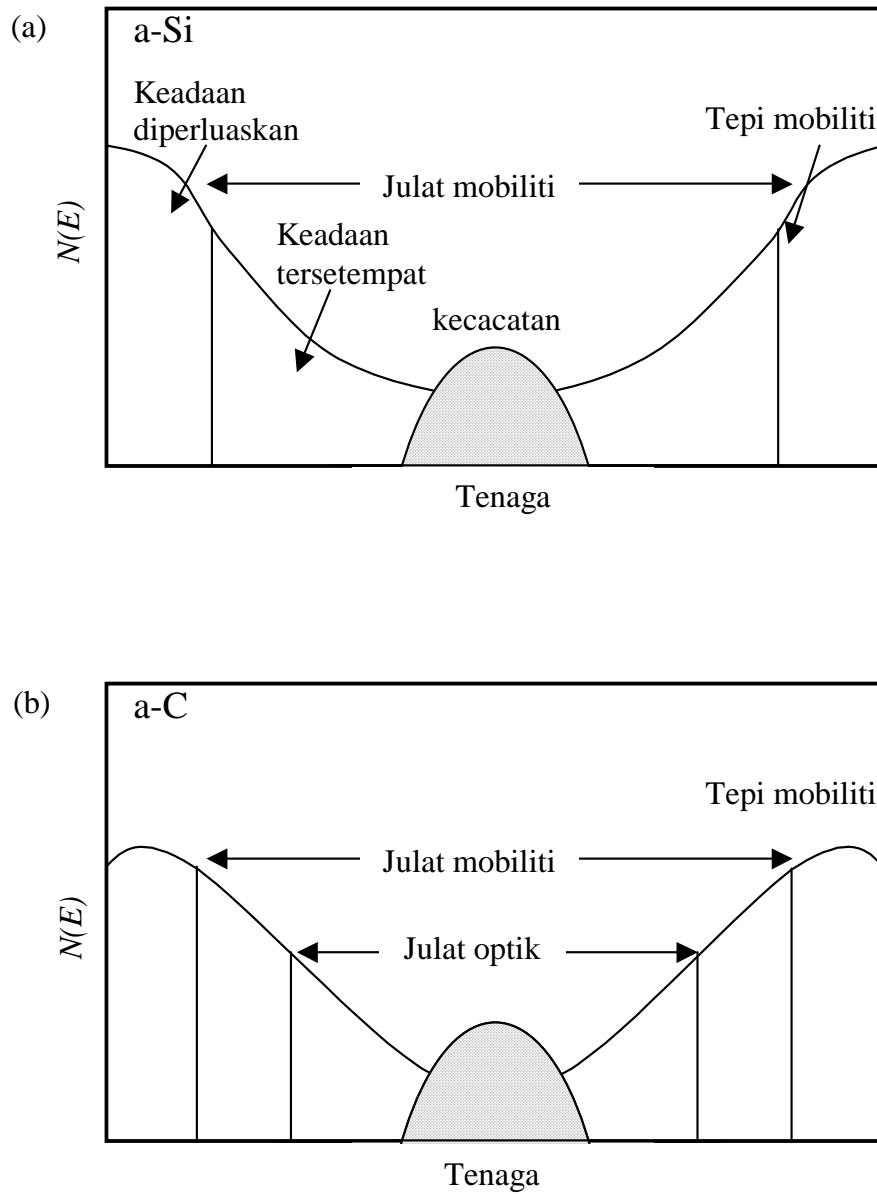
Sifat mekanik dan elektrik a-C:H bergantung kepada keseimbangan penghibridan antara  $sp^2$  dan  $sp^3$  daripada atom karbon dan banyaknya hidrogen dalam bahan tersebut (Stief *et.al*, 1996). Kewujudan kedua-dua ikatan  $sp^3$  dan  $sp^2$  mempunyai kesan kepada struktur elektronik a-C:H (Chen dan Robertson, 1998).

Menurut Robertson (2002a), dalam kaedah PECVD konvensional, peningkatan kandungan  $sp^3$  berhubung kait dengan peningkatan kandungan H. Atom H menepukan ikatan C=C, sehingga menukar ikatan  $sp^2$  C ke dalam ikatan  $sp^3$ , iaitu dalam bentuk  $=CH_2$  dan  $\equiv CH$ . Peningkatan ikatan C-C akan berlaku apabila ikatan  $sp^2$  C menjadi ta-C. Filem a-C:H dengan kandungan H maksimum mempunyai kandungan  $sp^3$  yang tinggi dan mempunyai julat yang lebar  $\sim 3$  eV. Pada keadaan tersebut, puncak *D* akan lenyap sehingga ikatan  $sp^2$  terkumpul dalam kluster yang sangat kecil. Peningkatan ikatan  $sp^3$  akan menganjakkan puncak jalur *G* kepada nombor gelombang yang lebih kecil.

### 2.3.3 Kecacatan

Secara amnya, ketumpatan keadaan semikonduktor amorfus seperti a-Si secara skematik ditunjukkan pada Rajah 2.11. Keadaan elektron yang berhampiran dengan tepi julat mempunyai sifat sama ada diperluaskan (extended) atau tersempat. Keadaan di tengah julat adalah tersempat, manakala keadaan di tepi julat dipanggil 'keadaan ekor' yang tersempat. Rajah 3.11(b) menunjukkan skema ketumpatan keadaan bagi kawasan julat jalur dalam a-C. Pada semikonduktor amorfus, wujud dua jenis keadaan tersempat, iaitu keadaan kecacatan dan keadaan ekor. Kecacatan secara am wujud akibat terputusnya ikatan dan biasa dipanggil ikatan berjantai (Robertson, 2002a).

Menurut Robertson (2002a), di dalam jaringan yang sepenuhnya berikatan  $sp^3$ , kecacatan akan menebat ikatan  $sp^3$ . Pada jaringan yang mempunyai ikatan campuran  $sp^3$ -  $sp^2$ , terdapat dua jenis kecacatan, iaitu (1) ikatan berjantai  $sp^3$  yang tertebat dan (2) beberapa kluster dengan kedudukan  $sp^2$ .



Rajah 2.11: Skema agihan keadaan terbentang dan tersempat pada (a) a-Si dan (b) a-C (Robertson, 2002a)

Berbanding silikon amorfus terhidrogen (a-Si:H), struktur a-C:H jauh lebih kompleks kerana atom karbon boleh membentuk orbital terhibrid (Chen, 1990, Ilie dan Robertson, 2000). Analisis dengan resonans spin elektron (ESR) menunjukkan bahawa silikon amorfus mempunyai ketumpatan ikatan berjuntai,  $N_s \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  yang menyebabkan ketumpatan kecacatan yang tinggi (Takahashi dan Konagai, 1986). Menurut Shimizu (1983), bahawa kekosongan tunggal, kekosongan ganda dan seterusnya dalam silikon hablur, difahami sebagai kecacatan tipikal. Isyarat ESR dengan  $g = 2.0055$  yang dicerap menunjukkan ketumpatan spin dipercayai berasal daripada ikatan berjuntai. Pada a-Si:H, hidrogen berperanan mempasifkan kecacatan (Kleinsorge, *et.al* 2001). Ikatan silikon dengan hidrogen akan menghalang pembentukan ikatan berjuntai (Takahashi dan Konagai, 1986) sehingga kewujudan hidrogen dalam a-Si akan mengurangkan ketumpatan kecacatan (Fritzsche, 1988). Atom hidrogen tidak hanya mengisi keadaan tersetempat saja, namun juga mengendurkan ketegangan antara atom silikon dan menjaga keseragaman julat pendek. Penambahan hidrogen kepada a-Si akan menyebabkan julat jalur tak dibenarkan bertambah lebar (Takahashi dan Konagai, 1986, Street, 1986). Kes ikatan berjuntai juga berlaku pada karbon amorfus (Robertson, 1997). Oleh yang demikian, filem a-C:H juga menunjukkan kecacatan dan keadaan ekor (Robertson, 2002b).

Bagi a-C:H, hidrogen bukan sahaja mempasifkan ikatan berjuntai dan menurunkan jumlah keadaan kecacatan yang berhampiran dengan pertengahan julat, malah ianya juga boleh menghasilkan ikatan  $sp^3$  yang menyebabkan a-C:H dengan hidrogen kepekatan tinggi mempunyai julat jalur yang lebih lebar (Manage, 1998). Namun demikian, tidak seperti pada a-Si, atom hidrogen tidak cekap dalam mempasifkan kecacatan pada a-C:H (Barklie, *et.al* 1998). Oleh itu, filem a-C:H, ta-C:H dan ta-C mempunyai ketumpatan kecacatan yang lebih tinggi berbanding dengan a-Si:H yang baik (Robertson, 2002a).

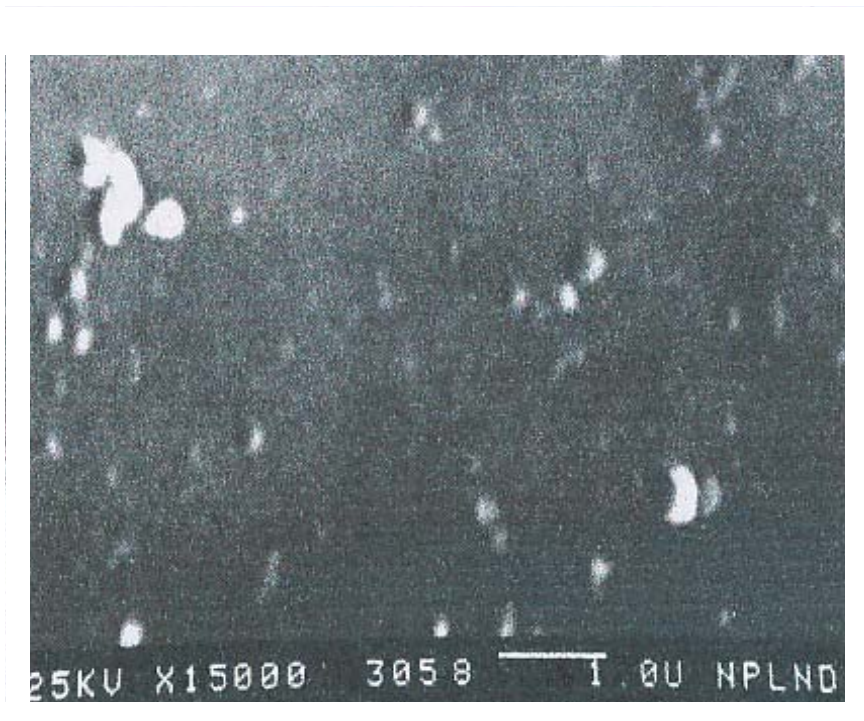
Secara amnya struktur dengan skala  $< 10 \text{ nm}$  pada aras atom telah dirujuk sebagai struktur mikro filem amorfus (Luft dan Tsuo, 1993). Selain ikatan dengan hidrogen, konsep struktur mikro pada semikonduktor seperti a-Si:H juga membabitkan

permukaan dalaman yang dihubungkan dengan mikrolopak (Luft dan Tsuo, 1993). Daripada pelbagai teknik penyediaan a-Si, didapati bahawa kebanyakan a-Si yang terhasil mengandungi banyak lopak (Connel, 1985), manakala ketakhomogenan struktur juga dihubungkan dengan lopak (Hayashi, *et.al* 1992). Kewujudan lopak dalam bentuk struktur mikro turus a-Si telah dilaporkan oleh Knights dan Lujan (1979). Mereka telah menyimpulkan bahawa struktur mikro turus berasal daripada perpaduan ketidaksempurnaan dan wujudnya kecacatan yang aktif secara elektronik. Kewujudan lopak memberi kesan kepada sifat optoelektronik pada bahan (Elliott, 1989). Permukaan lopak juga bertindak sebagai perangkap hidrogen (Brodsky dan Kaplan, 1979). Hidrogen mudah bergabung semula membentuk molekul  $H_2$  dengan resapan di sepanjang lopak (Street, 1991).

Satu permasalahan dalam pengembangan karbon serupa intan adalah kewujudan kecacatan yang sukar untuk dikenalpasti (Robertson, 2002a). Namun demikian, kajian ke atas kecacatan pada filem karbon amorfus adalah perlu dilakukan, sebab ianya memberi kesan kepada sifat elektronik dan optik (Barklie, 2001). Dengan mengenali kewujudan kecacatan, membolehkan untuk pengoptimuman proses pemendapan, sehingga boleh mengurangkan ketumpatan kecacatan (Robertson, 2002b). Menurut Robertson (1997), ketumpatan kecacatan dalam ta-C, ta-C:H dan a-C:H jauh lebih tinggi daripada dalam a-Si:H dan tidak begitu bergantung kepada kandungan hidrogen.

Kecacatan dengan spin tak berpasangan secara amnya diukur dengan ESR (Robertson, 1997, Racine *et al.* 2001). Pengukuran ESR filem a-C:H yang menunjukkan ketumpatan spin,  $N_s$  dengan julat yang lebar ( $10^{16} - 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ) telah dilakukan oleh Cho, *et.al* (2002). Meskipun pengukuran ESR tidak boleh memberikan maklumat sama ada ketumpatan spin berasal daripada kedudukan  $sp^3$  atau  $sp^2$  secara langsung, namun Cho, *et.al* (2002) dalam kajiannya telah menghubungkan pengukuran ESR dengan nisbah  $I_D/I_G$  filem a-C:H. Mereka telah memperolehi bahawa perubahan ketumpatan spin berhubungan dengan bertambahnya jumlah kluster grafit  $sp^2$ . Malah spektrum ESR juga telah dihubungkan dengan wujudnya kecacatan yang terkluster

(Fusco, *et.al*, 1997). Kecacatan dengan spin tak berpasangan pada a-C:H juga telah dikaji dengan kaedah resonans paramagnet elektron (EPR) (Barklie, *et.al* 1998, Jones, *et.al*, 2003). Cerapan SEM ke atas filem a-C:H yang disediakan dengan gas metana menunjukkan adanya struktur turus yang tumpat telah dilaporkan oleh Helmich, *et al.* (1998). Sarangi, *et.al* (2000) memperolehi bahawa filem karbon serupa intan yang disediakan daripada plasma CH<sub>4</sub> menunjukkan wujudnya aglomerasi seperti tampak pada Rajah 2.12. Namun demikian, menurut Sagnes (1998), struktur lopak mikroskopik yang wujud dalam filem a-C:H tidak boleh dikesan dengan SEM. Walau bagaimanapun, Maharizi, *et.al* (2002) telah mencerap wujudnya struktur turus pada permukaan a-C:H dengan menggunakan Mikroskop Daya Atom (AFM).

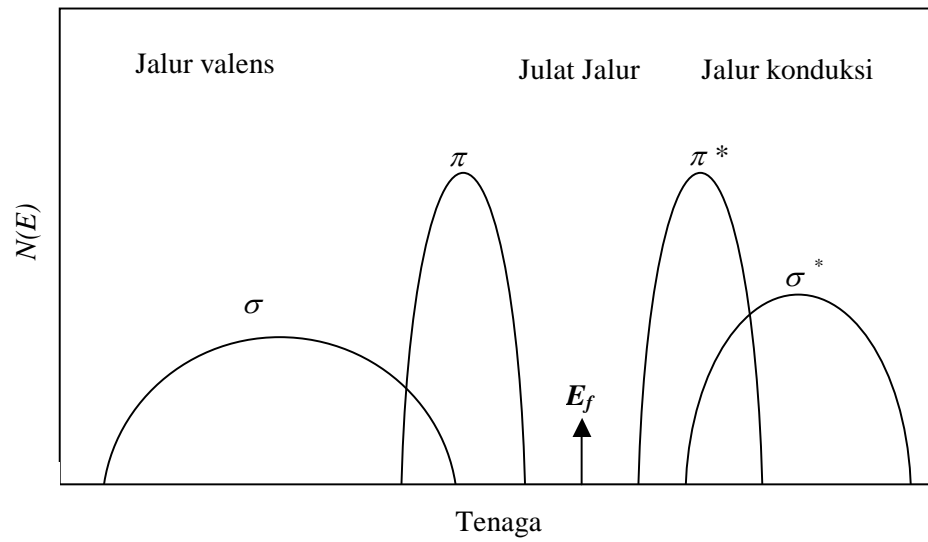


Rajah 2.12: SEM filem karbon serupa intan yang ditumbuhkan dengan menggunakan gas CH<sub>4</sub> yang dilaporkan oleh Sarangi, *et.al* (2000)

### 2.3.4 Model Robertson

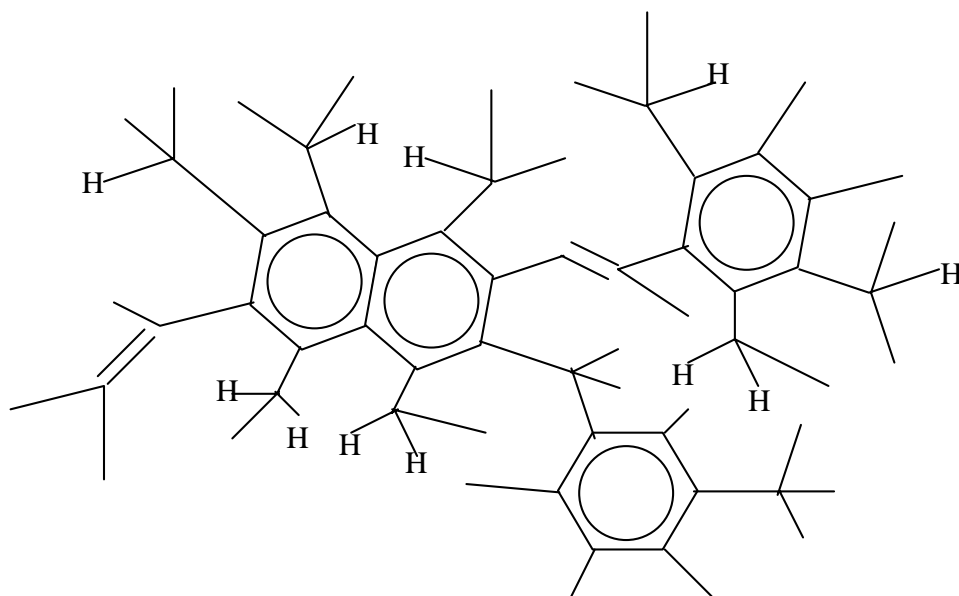
Satu model sederhana jaringan a-C:H yang berdasarkan kepada sifat a-Si:H yang ikatannya cenderung mengikut prinsip keseimbangan kimia tempatan, meskipun ianya menjadi fasa metastabil telah dicadangkan oleh Robertson (1997). Model tersebut mengandaikan bahawa dalam jaringan a-C:H, kedua-dua kedudukan  $sp^3$  dan  $sp^2$  akan mengatur mereka sendiri untuk meminimumkan tenaga total. Analisis keadaan ini menghasilkan ‘model kluster’ a-C:H dengan tenaga ikat  $\pi$  tak-tempatan yang menggalakkan kedudukan  $sp^2$  berpasangan sehingga menghasilkan ikatan C=C sebagaimana dalam etilen. Pasangan-pasangan tersebut kemudian bergabung membentuk beberapa cincin ‘benzena’ planar segi-6, dan akhirnya mengkluster untuk membentuk kluster grafit aromatik di dalam satu matrik berikatan  $sp^3$ . Proses pengklusteran ini memaksimumkan tenaga ikatan  $\pi$ . Keadaan  $\sigma$  dan  $\sigma^*$  kemudian membentuk jalur valens dan jalur konduksi yang dalam apabila keadaan  $\pi$  dan  $\pi^*$  membentuk keadaan tepi jalur sepertimana ditunjukkan pada Rajah 3.13.

Menurut Robertson (1996a) kedudukan  $sp^3$  dan  $sp^2$  memberikan ikatan  $\sigma$  yang membentuk jaringan skeleton. Namun, kedudukan  $sp^2$  juga mempunyai keadaan  $\pi$ . Tenaga ikatan  $\pi$  maksimum jika kedudukan  $sp^2$  membentuk kluster, juga berpasangan untuk membentuk ikatan C=C, dengan pembentukan cincin aromatik segi enam, atau pembentukan kluster cincin segi enam, atau kumpulan aromatik lainnya. Pengklusteran diharapkan menjadi terhad pada cincin  $sp^2$  segi-6 tunggal dan rantai yang pendek daripada kedudukan  $sp^2$ , seperti ditunjukkan pada Rajah 2.14. Secara ringkasnya, model Robertson menjelaskan bahawa karbon amorfus terdiri daripada kluster  $sp^2$  yang tenggelam di dalam matrik ikatan  $sp^3$ .



Rajah 2.13: Gambar rajah skema keadaan  $\sigma$  dan  $\pi$  dalam karbon amorfus





Rajah 2.14: Gambar rajah skema kluster  $sp^2$  di dalam jaringan  $a-C:H$

Model di atas disokong oleh fakta bahawa julat optik yang rendah boleh diungkapkan sebagai bentuk kluster grafit, dengan julat  $E_g$  berubah dengan jumlah cincin dalam kluster sebagai (Robertson, 1997):

$$E_g = 6/M^{1/2} \text{ eV} \quad (2.2)$$

dengan  $M$  banyaknya cincin dalam kluster. Saiz kluster grafit dianggarkan 30 – 40 Å (Lee, 1993).

Telah difahami bahawa anggaran daripada julat jalur dalam semikonduktor amorfus dapat diperolehi dengan menggunakan formula Tauc. Ketika menggunakan formula Tauc, dianggap bahawa ketumpatan keadaan diperluaskan dalam semikonduktor amorfus adalah berbentuk parabola seperti dalam semikonduktor hablur. Julat tenaga parabola tentulah ditakrifkan sebagai julat Tauc (Manage, 1998). Sifat keadaan elektronik yang berhampiran dengan tenaga julat jalur a-C:H adalah berbeza dengan ikatan  $sp^2$  dalam semikonduktor. Filem a-C:H mengandungi kluster ikatan  $sp^2$  yang tenggelam dalam matrik  $sp^3$ . Apabila keadaan  $\pi$  daripada karbon  $sp^2$  berada dalam aras Fermi, maka kedua-dua keadaan  $\pi$  yang terisi dan keadaan  $\pi^*$  yang kosong masing-masing akan membentuk jalur valens dan jalur konduksi. Tenaga pemisah yang lebih kecil antara keadaan  $\pi$  berbanding julat antara keadaan  $\sigma$  (~ 6 eV) secara cepak akan menentukan julat jalur. Ketumpatan keadaan  $\pi$  yang dipercayai berbentuk parabola berasal daripada kluster yang berbeza. Kluster yang lebih besar mempunyai julat jalur yang lebih rendah, manakala kluster yang lebih kecil mempunyai julat jalur yang lebih besar. Julat Tauc boleh dilukiskan sebagai julat jalur purata daripada satu kluster dengan saiz yang dipuratakan. Keadaan tenaga di dalam kluster  $sp^2$  diambil sebagai molekul aromatik yang tertebat (Sagnes, *et.al* 1999).

Menurut model Robertson, saiz purata kluster ditentukan oleh pecahan  $sp^2$  dalam filem. Julat Tauc menunjukkan saiz kluster purata. Oleh itu, perubahan julat Tauc antara filem yang berbeza harus pula menunjukkan perbezaan dalam struktur ( $sp^3/sp^2$ ) a-C:H. Daripada hasil eksperimen Sagnes, *et.al* (1999) telah diperolehi bahawa peningkatan julat Tauc filem a-C:H terjadi apabila kandungan ikatan  $sp^2$  C=C berkurangan.

Beberapa kajian seperti yang dijalankan oleh Johnson dan Cunningham (1997) telah menyokong model filem a-C:H yang terdiri daripada kluster ikatan  $sp^2$  yang tenggelam di dalam matrik serupa intan dan atau polimer. Hasil analisis pengukuran sifat optik a-C:H yang dilaporkan oleh Sagnes (1998) mengesahkan model yang dicadangkan oleh Robertson, dengan kandungan  $sp^2$  yang mengawal julat tenaga Tauc. Demikian juga Chen (1999) telah menyimpulkan bahawa struktur filem a-C:H sesuai dengan model teoritik Robertson, iaitu terdiri daripada kluster cincin  $sp^2$  yang berada di dalam kedudukan  $sp^3$ .

Menurut model yang dicadangkan Robertson (1996) berkurangnya julat optik berlaku kerana saiz dan darjah pengherotan kluster  $sp^2$  (cincin aromatik dan rantai olefenik) yang tenggelam di dalam ketakteraturan jenis  $sp^3$  dalam jaringan a-C:H (Hong, *et.al* 2000). Hubungan antara julat optik dengan nisbah ikatan  $sp^3/sp^2$  telah dikaji oleh Lazar *et.al* (2002). Mereka telah menunjukkan bahawa julat optik merupakan fungsi daripada nisbah  $sp^3/sp^2$  dan bertambahnya ikatan tetragonal dalam filem akan meningkatkan julat optik. Nisbah  $sp^2/sp^3$  dan kandungan hidrogen boleh divariasikan dengan mengubahsuai proses penyediaan yang akan menentukan sifat optik dan elektrik filem (Huang, *et al.* 2002).

Beberapa kajian menunjukkan bahawa struktur a-C:H berhubung kait dengan sifat optik seperti indeks biasan (Valentini, *etal* 2001a) dan fotopendarcahaya (Rusli, *et.al* 1996, Koos, *et.al* 2002a, Koos, *et.al* 2002b). Pada karbon amorfus selalunya terdapat kedudukan  $sp^2$  (Robertson, 2002a). Menurut Robertson (2002a) pula, kedudukan  $sp^2$  memiliki keadaan  $\pi$ , yang menambah ikatan  $\sigma$  biasa yang membentuk jaringan. Kewujudan keadaan  $\pi$  mempunyai kesan dramatik di atas mobiliti pembawa. Dalam a-Si:H, ketakteraturan mempertingkatkan jangkauan keadaan tersempat pada tepi jalur valens dan jalur konduksi. Namun, sebaliknya dalam a-C ketakteraturan mempunyai kesan kepada persempatan seluruh keadaan  $\pi$  di dalam julat  $\sigma - \sigma^*$ . Ini disebabkan oleh penambahan kesan ketakteraturan sudut dihedral.

### 2.3.5 Pengaruh Keadaan Pemendapan Pada Struktur

Penghibridan yang berbeza-beza ( $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp^1$ ) menjadi punca bagi perubahan sifat yang besar dalam sistem a-C dan a-C:H untuk pelbagai keadaan pemendapan. Ianya mempunyai struktur yang lebih kompleks berbanding sistem a-Si:H dan a-Ge:H (Hess, 1996). Struktur a-C:H lebih takteratur daripada a-Si:H dengan kecerunan Urbach 0.2 hingga 0.5 eV dan ketumpatan spin  $10^{18}$  hingga  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (Robertson, 1996). Sifat filem a-C:H adalah bergantung kepada struktur filem seperti pecahan ikatan  $sp^3$  dan kandungan hidrogen manakala struktur filem pula bergantung kepada sifat nyahcas plasma dan keadaan pemendapan (Kim, 2000). Karbon amorfus boleh terhasil dengan jangkauan ikatan  $sp^3$  dan  $sp^2$  bergantung kepada keadaan pemendapan (Gilkes, *et.al* 1998). Menurut Kim (2000), faktor utama yang menentukan pecahan ikatan  $sp^3$  dan kandungan hidrogen adalah suhu substrat, tenaga ion yang menghentam substrat dan fluks ion pada nisbah fluks neutral di atas substrat. Ion memainkan peranan penting dalam proses pemendapan. Theye dan Paret (2002) telah memperoleh bahawa filem a-C:H yang disediakan di bawah hentaman ionik rendah mempunyai mikrostruktur serupa polimer, manakala di bawah hentaman ionik tinggi filem mempunyai mikrostruktur serupa intan. Menurut Bouree, *et al.* (1996), peningkatan tenaga ion semasa pertumbuhan filem a-C:H akan menghasilkan filem yang tumpat, pengurangan kandungan hidrogen dan meningkatnya unit  $C=CH_2$ . Beralihnya julat  $1620 \text{ cm}^{-1}$  ke sekitar  $1580 \text{ cm}^{-1}$  ketika hentaman ion bertambah, menurut Theye dan Paret (2002) konsisten dengan terjadinya pertukaran kluster serupa rantai, manakala menurut Gilkes (1998) beranjaknya jalur G daripada  $1600 \text{ cm}^{-1}$  menuju  $1664 \text{ cm}^{-1}$  adalah akibat peningkatan kandungan ikatan  $sp^3$ .

Filem a-C:H biasanya disediakan pada suhu di bawah  $350^\circ\text{C}$  bagi filem karbon serupa intan, manakala pada suhu rendah ( $<100^\circ\text{C}$ ) ikatan  $sp^2$  terbentuk dalam filem a-C:H (Kim, 2000). Back, *et.al* (2002) telah mengkaji pengaruh suhu substrat terhadap nisbah  $I_D/I_G$ . Nisbah keamatannya mulai berkurangan apabila suhu substrat dinaikkan daripada suhu bilik hingga  $300^\circ\text{C}$ , kekal pada suhu antara  $300^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$ , dan meningkat secara mendadak apabila suhu substrat menghampiri  $600^\circ\text{C}$ . Menurut Back,

*et.al* (2002), kejadian tersebut dapat berlaku kerana pada suhu substrat  $> 500^{\circ}\text{C}$  akan terjadi peningkatan darjah penghabluran grafit. Daripada simulasi yang dilakukan oleh Gerstner dan Pailthorpe (1995) diperolehi bahawa kerosakan ikatan  $\text{sp}^3$  pada suhu  $300^{\circ}\text{C}$  adalah lebih tinggi berbanding pada suhu  $100^{\circ}\text{C}$  yang akan menyebabkan ikatan  $\text{sp}^3$  bertukar menjadi ikatan  $\text{sp}^2$ . Selain itu hentaman ion yang lebih tinggi juga boleh menyebabkan penggrafitan yang lebih tinggi pada permukaan filem.

Menurut Johnson dan Cunningham (1997) kuasa RF mengawal ketumpatan jumlah ion dan laju pemisahan dalam plasma nyahcas. Hentaman ion positif permukaan boleh menanggalkan hidrogen. Jika ikatan hidrogen secara cekap mengakhiri pertumbuhan kluster grafit, tenaga hentaman ion purata akan menentukan laju pempasifan di atas domain  $\text{sp}^2$  (Johnson dan Cunningham, 1997). Eksperimen Cho, *et.al* (2002) menunjukkan bahawa ragam terhibrid  $\text{sp}^3$  berkurangan dengan peningkatan kuasa RF, sebaliknya ikatan terhibrid kluster  $\text{sp}^2$  cincin aromatik akan meningkat apabila kuasa RF dipertambah.

Menurut Chang *et.al* (2002), penambahan ion argon secara berkesan akan meningkatkan kadar pengionan di dalam plasma. Selanjutnya, menurut Hong, *et.al* (2000) perubahan sifat a-C:H serupa-polimer menjadi serupa-intan bergantung kepada tenaga dan fluks hidrokarbon yang melanggar substrat.

Voltan pincangan yang lebih tinggi boleh meningkatkan sifat grafit  $\text{sp}^2$  dalam filem (Hong, *et al.* 2000). Hasil eksperimen Lacerda *et.al* (2002) menunjukkan bahawa pada pincangan tinggi, meningkatnya tekanan metana akan mengurangkan nisbah  $I_D/I_G$ , yang bererti terjadi peningkatan kandungan ikatan  $\text{sp}^2$ . Meningkatnya ikatan  $\text{sp}^2$  dengan bertambahnya tekanan boleh diungkapkan sebagai lenyapnya ikatan C-H (Lacerda, *et.al*, 2002).

Analisis dengan SEM juga telah dilakukan oleh Benmassoud dan Paynter (1996). Mereka melaporkan bahawa filem akan seragam, licin dan bersih pada tekanan pemendapan 0.1 torr, namun apabila tekanan pemendapan dipertingkatkan di sekitar

0.3 torr saput akan mengandungi zarah serbuk yang ultra-halus dengan garis tengah antara 100 – 400 nm. Ini disebabkan oleh penukleusan zarah dalam plasma yang berlaku pada tekanan tinggi.

## 2.4 Sifat Fotopendarcahaya Pada a-C:H

Pada hablur, elektron boleh teruja ke jalur konduksi meninggalkan lohong pada jalur valens sehingga membentuk pasangan elektron-lohong. Pasangan elektron-lohong yang terbentuk kerana saling tindak Coulomb tersebut biasa dipanggil *eksiton* (Peyghambarian, *et.al* 1993). Dalam eksiton, elektron terikat pada lohong dan merupakan kuasi-zarah yang secara elektrik adalah neutral. Namun, eksiton bergerak secara bebas ke seluruh hablur menyerupai atom dalam ruang bebas.

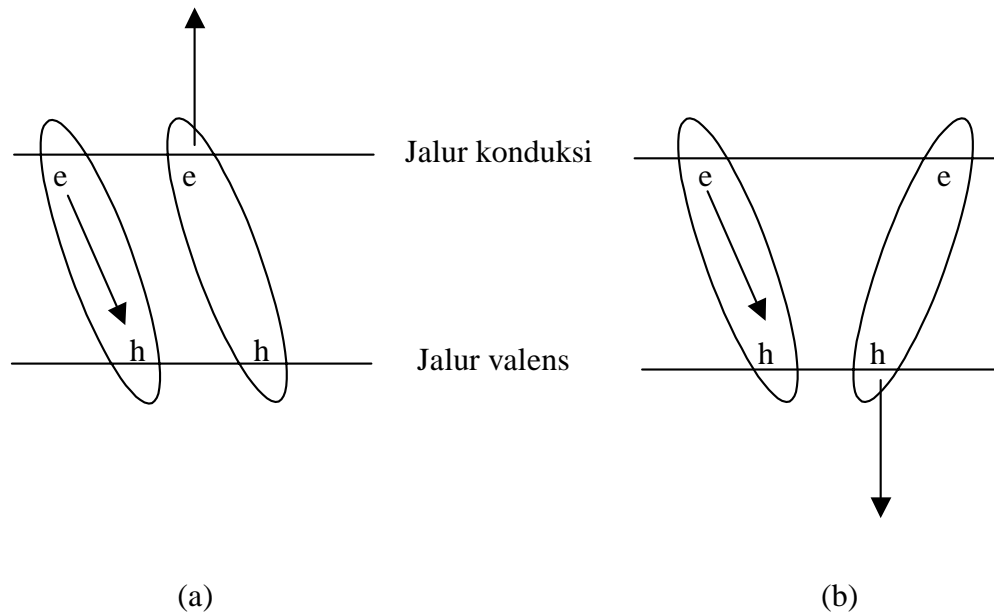
Eksiton dalam hablur mempunyai masa hayat yang terhad. Ianya boleh sama ada berpisah menjadi pasangan elektron-lohong atau bergabung semula dengan jalan elektron bergabung semula dengan lohong pada jalur valens. Apabila proses yang terakhir ini berlaku dengan disertai pancaran foton, ianya dipanggil *pendarcahaya* (Peyghambarian, *et.al* 1993). Kaedah yang digunakan bagi mengesan pendarcahaya biasanya adalah teknik *fotopendarcahaya*. Fotopendarcahaya bererti pendarcahaya yang diuja oleh foton (biasanya laser) (Lightowlers, 1991).

Mekanisme fotopendarcahaya daripada filem a-C:H masih belum dapat diterangkan secara memuaskan (Rusli *et.al*, 1996, Xu, *et.al* 2000) dan setakat ini masih bercanggah (Robertson, 2002a). Walau bagaimanapun kefahaman sifat pendarcahaya filem a-C:H telah menarik perhatian kerana pendarcahaya dapat menjelaskan sifat keadaan terasetempat dan mekanisme penggabungan semula pembawa di dalam bahan (Rusli, *et.al*, 1997).

Menurut kesimpulan Robertson (1996a), bahawa fotopendarcahaya a-C:H boleh diterangkan dengan menggunakan model fotopendarcahaya a-Si:H, dengan kecacatan berperanan sebagai pusat tak-menyinar. Selain itu, Robertson (1996b) menjelaskan bahawa kecekapan fotopendarcahaya a-C:H bergantung secara bereksponen dengan ketumpatan kecacatan.

Fotopendarcahaya pada a-Si:H secara terperinci telah dikaji oleh Street (1991). Beliau menerangkan bahawa mekanisme fotopendarcahaya berkaitan dengan proses penggabungan semula Auger. Rajah 2.15 menunjukkan gambar rajah proses Auger. Terdapat beberapa proses kebarangkalian yang melibatkan pasangan dua pasangan elektron-lohong berjiran, namun pada rajah tersebut hanya ditunjukkan dua sahaja. Pelbagai proses Auger berlaku dalam semikonduktor dengan laju peralihan yang cukup besar sehingga mempengaruhi proses penggabungan semula menyinar. Dalam kajian tersebut, ikatan berantai berperanan sebagai sinki bagi pasangan elektron-lohong yang berada  $\sim 100 \text{ \AA}$  daripada kecacatan. Perkara ini akan mengurangkan jumlah pasangan elektron-lohong.

Menurut Robertson (1997), sifat fotopendarcahaya berkait rapat dengan mikrostruktur filem a-C:H. Ianya berlaku kerana pengujaan elektron daripada keadaan  $\pi$  menuju ke keadaan  $\pi^*$  di dalam satu kluster yang kemudian bergabung semula di dalam kluster yang sama. Dalam model yang dicadangkan oleh Robertson tersebut, fotopendarcahaya di dalam a-C:H wujud daripada penggabungan semula pasangan elektron-lohong di dalam kluster ikatan  $sp^2$ . Pengujaan optik akan meningkatkan pasangan elektron-lohong dalam kluster keadaan  $\pi$  dan  $\pi^*$  dan penggabungan semula keadaan tersebut akan menghasilkan fotopendarcahaya (Rusli, *et.al* 1997).

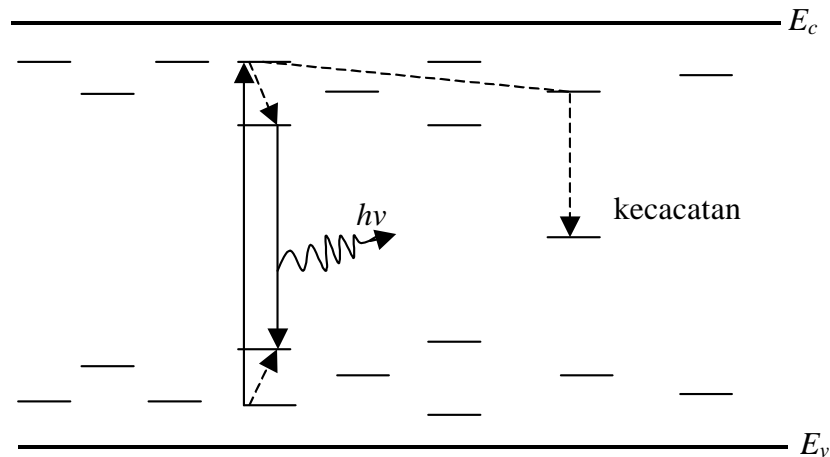


Rajah 2.15: Skema yang menunjukkan dua kebarangkalian proses penggabungan semula daripada dua pasangan elektron-lohong berjiran. Jorong menandakan pasangan berkembar (Street, 1981).



Fotopendarcahaya berlaku kerana fotopengujaan dan penggabungan semula di dalam kluster  $sp^2$ . Penggabungan semula berlaku sama ada secara lompatan atau penerowongan daripada pembawa menuju kecacatan (Rusli, *et.al* 1997). Proses ini boleh berlangsung daripada satu kecacatan menuju kecacatan yang lain dengan tenaga yang lebih rendah seperti ditunjukkan pada Rajah 2.16.

Xu, *et.al* (2000) telah mengkaji sifat fotopendarcahaya filem a-C:H. Mereka telah memperolehi bahawa pada sampel yang disediakan secara PECVD dengan suhu substrat yang rendah ( $10^\circ\text{C}$ ) menunjukkan beberapa puncak fotopendarcahaya dan apabila suhu substrat disediakan pada suhu tinggi ( $300^\circ\text{C}$ ) hanya satu puncak fotopendarcahaya yang wujud. Koos, *et.al* (2002) telah melaporkan pancaran fotopendarcahaya filem a-C:H dalam kawasan ultraungu yang menghasilkan tiga puncak, iaitu  $\sim 4.46\text{ eV}$ ,  $\sim 4.01\text{ eV}$  dan  $\sim 3.63\text{ eV}$ .

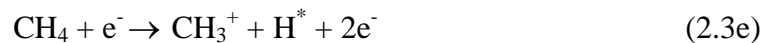
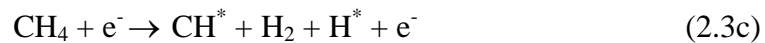
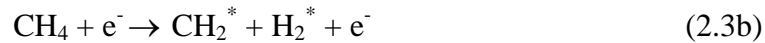


Rajah 2.16: Skema fotopendarcahaya dalam a-C:H (Rusli, *et.al* 1997).

## 2.5 Proses Pertumbuhan a-C:H

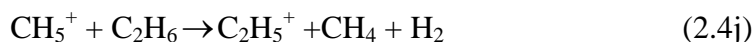
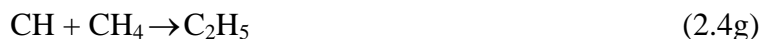
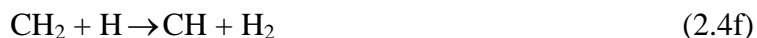
### 2.5.1 Tindakbalas Kimia Pada Plasma Metana

Filem a-C:H boleh disediakan daripada sumber gas hidrokarbon yang berbeza seperti: metana (CH<sub>4</sub>), C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> dan C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (Robertson, 2002a). Metana merupakan satu sumber gas yang penting bagi penyediaan filem karbon dengan kaedah PECVD. Kinetik plasma metana telah dikaji oleh Mutsukura, *et.al* (1992). Gas hidrokarbon pada tekanan yang sesuai akan mengalami runtuh dan terbentuk plasma yang terdiri daripada ion, elektron dan spesis lain yang teruja. Dalam plasma metana boleh berlaku tindakbalas yang disebabkan oleh hentaman elektron seperti berikut (Mutsukura, *et.al* 1992):



Pada gas bertekanan rendah, pelanggaran antara elektron-neutral merupakan pelanggaran utama dalam plasma (Sagnes, 1998). Namun, tindak balas sekunder seperti tindak balas antara spesis neutral-neutral dan ion-molekul juga boleh terjadi (Mutsukura, *et.al* 1992):



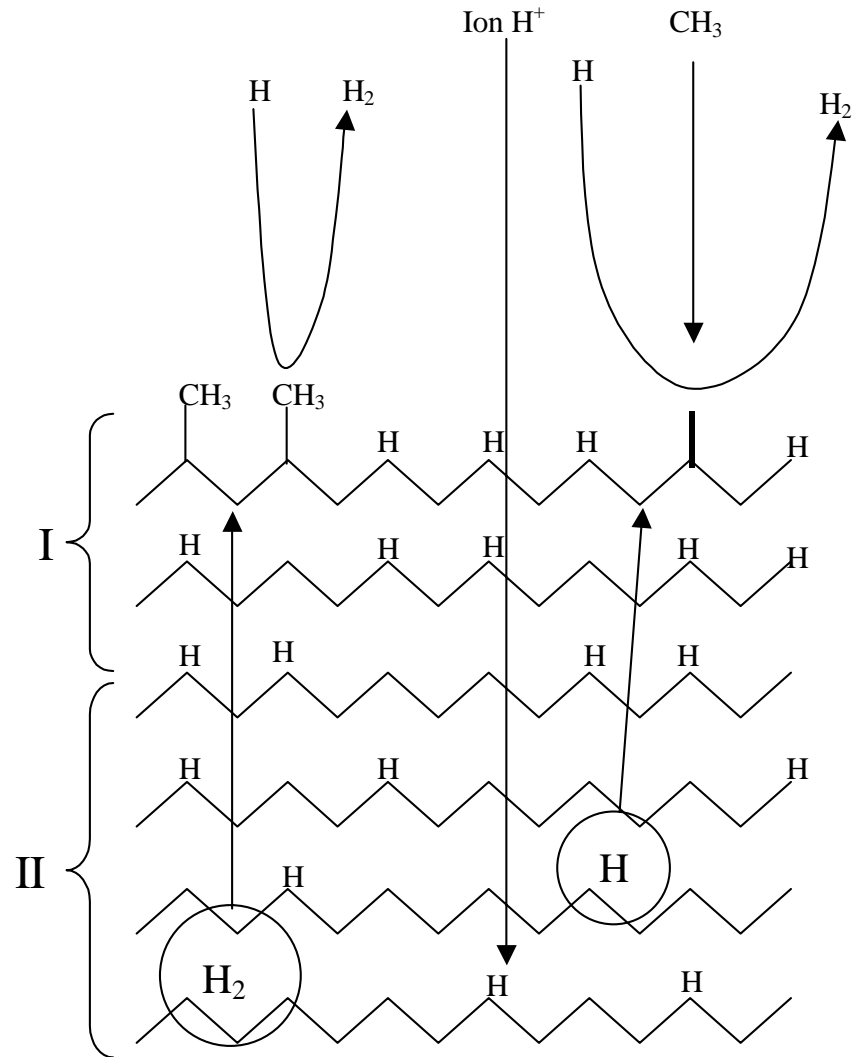


Molekul yang terhasil seperti  $\text{C}_2\text{H}_6$  boleh berlanggar dengan elektron



### 2.5.2 Mekanisme Pertumbuhan

Satu model pertumbuhan filem a-C:H dalam sistem PECVD piawai telah dicadangkan oleh von Keudell, *et.al* (2002) seperti dilukiskan pada Rajah 2.17. Permukaan pertumbuhan dipisahkan dalam (I) zon pertumbuhan yang terdominan kimia dan (II) zon pertumbuhan yang terdominan ion. Dalam zon pertumbuhan terdominan kimia, hentaman hidrogen menghakis permukaan yang mengikat hidrogen. Radikal seperti  $\text{C}_2\text{H}$  atau  $\text{C}_2\text{H}_3$  tak tepu kurang berperanan, sebab mempunyai pekali penembusan yang rendah dan erapan kimia yang lemah dan bergantung kepada permukaan yang aktif secara kimia. Pada zon pertumbuhan terdominan kimia, tembusan ion mengambil alih tempat hidrogen terikat di dalam lata pelanggaran. Hidrogen yang tebebas boleh bergabung semula membentuk molekul hidrogen atau boleh menepu semula ikatan berjantai, sama ada di dalam filem atau pada permukaan. Berdasarkan kepada cerapan eksperimen, von Keudell, *et.al* (2002) menerangkan bahawa struktur dan komposisi filem a-C:H yang mendapat seringkali serupa, meskipun digunakan sama ada monomer seperti  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  atau  $\text{C}_2\text{H}_2$  dalam proses pemendapan.

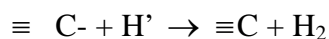


Rajah 2.17: Skema pertumbuhan permukaan filem, I: Zon pertumbuhan terdominan kimia, II: Zon pertumbuhan terdominan ion (von Keudell, *et.al* 2002)

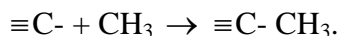
Merujuk kepada nilai anjakan keupayaan pengionan keadaan valens, Efremenko *et al.* (1999) telah menyimpulkan bahawa ikatan antara C-C lebih stabil berbanding ikatan C-H di bawah keadaan plasma. Semasa pertumbuhan filem, ikatan C-H akan mengakhiri pertumbuhan kluster  $sp^2$  (Johnson dan Cunningham, 1997).

Secara lebih terperinci Robertson (2002a) juga telah mencadangkan satu model mekanisme pertumbuhan filem a-C:H yang mempunyai tiga tahap pemendapan plasma, iaitu: tindakbalas dalam plasma (penguraian, pengionan dan sebagainya), saling tindakan plasma-permukaan dan tindakbalas bawah permukaan di dalam filem. Hentaman spesis plasma pada pertumbuhan filem terdiri daripada ion dan neutral. Keadaan neutral boleh berbentuk molekul gas seperti  $CH_4$ , monoradikal seperti  $CH_3$ , dwiradikal dan spesis lain taktepu seperti  $C_2H_4$  atau  $C_2H_2$ . Plasma juga mengandungi atom hidrogen, H. Spesis neutral lebih memberikan sokongan pada pertumbuhan filem sebab kadar pemendapan jisimnya melebihi kadar ion.

Sokongan masing-masing sepesis neutral pada laju pertumbuhan bergantung kepada pekali penembusan. Kebarangkalian penembusan bergantung secara linear ke atas ketumpatan ikatan berjuntai di atas permukaan pertumbuhan (Cheng, *et.al* 2000). Permukaan a-C:H adalah tertutup dengan ikatan C-H, sehingga pasif secara kimia. Diradikal dan spesis lain taktepu boleh menyisip secara langsung ke dalam ikatan dan hanya boleh bertindakbalas dengan filem apabila wujud ikatan C-C. Ikatan berjuntai boleh wujud kerana terbebasnya H daripada permukaan C-H. Perkara ini boleh berlaku dengan pengambilalihan satu atom H daripada ikatan, atau oleh pemisahan atom H daripada ikatan



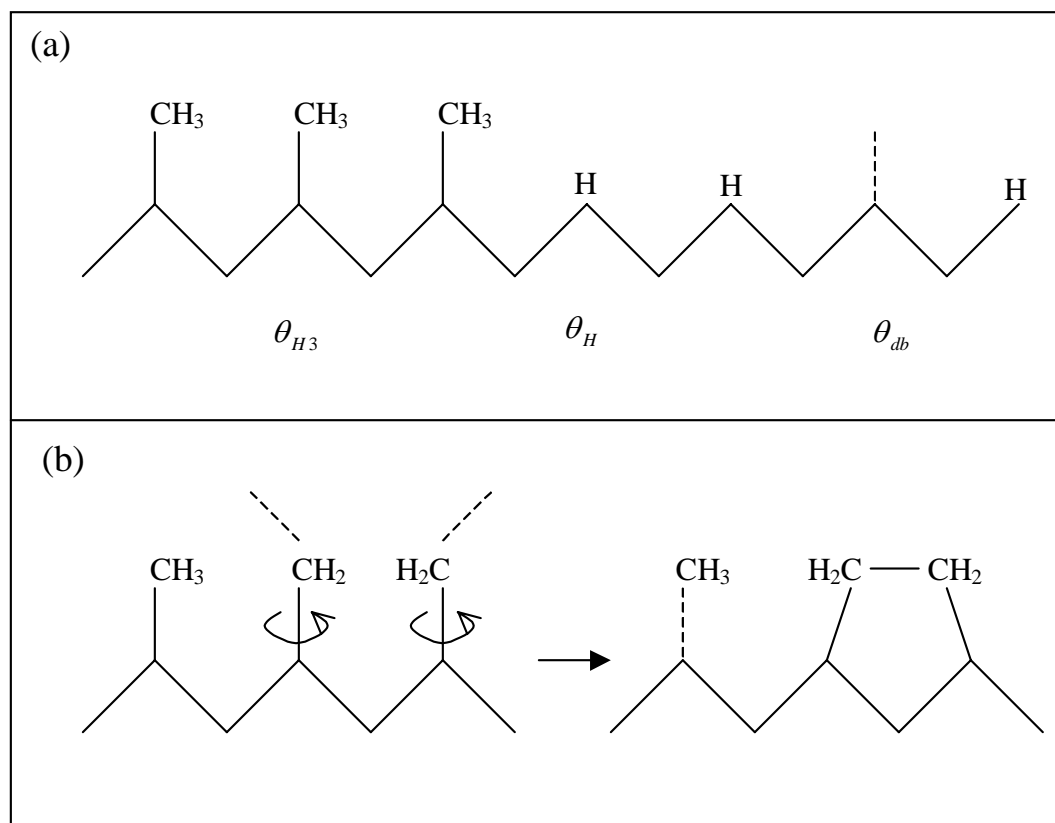
atau oleh radikal lain seperti  $CH_3$  yang mengasingkan H daripada ikatan C-H dan kemudian berikatan dengan ikatan berjuntai,



Spesis hidrokarbon neutral hanya boleh bertindakbalas dengan permukaan sahaja dan tidak mampu menembus filem. Ion karbon dan ion hidrokarbon boleh menyebabkan *subplantation*. Ion boleh menembus filem dan ianya berperanan khusus untuk memindahkan H daripada ikatan C-H dalam a-C:H, kemudian H boleh bergabung semula dengan H yang lain membentuk molekul H<sub>2</sub> dan terbebas daripada filem seperti yang dicadangkan oleh von Keudell (2002).

Proses pertumbuhan di atas permukaan filem juga telah dicadangkan oleh von Keudell (2002) seperti ditunjukkan pada Rajah 2.18. Secara amnya, wujud tiga ciri kedudukan permukaan yang berbeza (Rajah 2.18a), iaitu: (i) permukaan yang berikatan dengan trihidrida,  $\theta_{H_3}$ , (ii) permukaan yang berikatan dengan monohidrida,  $\theta_H$  dan ikatan dengan ikatan berjuntai,  $\theta_{db}$ . Wujudnya ikatan berjuntai pada permukaan boleh menghasilkan kedudukan erapan kimia bagi hentaman radikal metil, CH<sub>3</sub> yang membentuk permukaan hentian trihidrida. Selanjutnya, kumpulan permukaan trihidrida dapat ditransformasikan oleh atom hidrogen membentuk kumpulan permukaan monohidrida. Pada Rajah 2.18b ditunjukkan bahawa atom hidrogen pada permukaan trihidrida boleh tanggal sehingga membentuk kumpulan radikal CH<sub>2</sub><sup>\*</sup> yang boleh tertepu semula oleh hentaman atom hidrogen atau radikal CH<sub>3</sub>. Namun, ianya juga boleh bergabung dengan radikal CH<sub>2</sub><sup>\*</sup> jiran. Penggabungan jaringan C:H boleh berlaku melalui perubahan orientasi sudut ikatan daripada kumpulan permukaan hidrida.

Satu model pembentukan kluster bagi grafit dan intan yang disediakan dengan kaedah nyahcas DC telah dicadangkan oleh Efremenko, *et.al* (1999). Dalam model ini ditunjukkan bahawa isomer C<sub>n</sub> (n = 13) merupakan awal pembentukan grafit dan intan. Kluster satah (poliaromatik) difikirkan sebagai awal pembentukan grafit, manakala kluster (3D) difikirkan sebagai awal pembentukan intan. Menurut kiraan Efremenko, *et al.* (1999), diperolehi bahawa konfigurasi 3D yang paling stabil adalah kluster C<sub>n</sub> (n=7, 13) yang mempunyai simetri lipat-lima. Oleh kerana secara amnya a-C:H mempunyai struktur campuran grafit dan intan, Efremenko, *et al.* (1999) membuat kesimpulan bahawa kluster terbentuk dalam a-C:H dan pembentukan kluster bergantung kepada keadaan pemendapan.



Rajah 2.18: (a) Permukaan pertumbuhan yang dicirikan oleh tiga jenis kedudukan permukaan yang berbeza: trihidrida, monohidrida dan ikatan berjuntai. (b) Transformasian trihidrida ke dalam dwihidrida dengan menanggalkan hidrogen yang terikat pada permukaan yang diikuti oleh penggabungan semula ikatan berjuntai (von Keudell, 2002)





## **BAB III**

### **PEMBANGUNAN SISTEM PEMENDAPAN**

#### **3.1 Pengenalan**

Bab ini membicarakan sistem pemendapan filem tipis secara konvensional dan pembangunan sistem pemendapan yang digunakan dalam program penyelidikan yang dijalankan. Pada bahagian pertama, dibincangkan secara ringkas mengenai plasma, sistem pemendapan wap kimia, sistem pemendapan wap kimia diperkuat plasma, nyahcas arus terus, model reaktor plasma dan mekanisme pemendapan plasma. Pada bahagian ke dua, iaitu mengenai pembinaan sistem pemendapan telah diterangkan rekabentuk sistem, spesifikasi umum peralatan yang dibina, parameter proses dan pengoperasian sistem yang dibina. Walau bagaimanapun pencirian kepada sistem pemendapan yang telah direkabentuk dan dibangunkan mesti dilakukan agar diperolehi maklumat mengenai parameter operasinya. Ini perlu dilakukan kerana sifat-sifat filem secara langsung bergantung kepada keadaan pemendapan. Oleh itu pada bahagian ke tiga dibincangkan pencirian sistem PECVD yang telah direkabentuk dan dibangunkan.

### 3.2 Sistem Pemendapan Konvensional

#### 3.2.1 Plasma

Plasma dapat dipandang sebagai keadaan jirim ke empat setelah keadaan pepejal, cecair dan gas bagi sesuatu jisim (Nicholson, 1983, Grill, 1993). Plasma adalah hampir neutral dan terdiri daripada kumpulan zarah yang bebas sama ada elektron dan ion (Watson, 1974). Zarah di dalam plasma akan bergerak secara bebas dan rawak (Lieberman dan Lichterberg, 1994). Cas pembawa yang dominan dalam plasma adalah elektron, kerana jisimnya yang lebih ringan berbanding ion. Oleh itu boleh dikatakan bahawa plasma adalah terdiri daripada ‘lautan’ elektron bebas, manakala ion positif dan negatif sepertimana spesis neutral tenggelam di dalamnya (Jemmer, 1999). Walau bagaimanapun secara purata plasma mempunyai cas elektrik yang neutral sehingga plasma kerap dianggap bersifat kuasi-neutral (Shohet, 1971, Roosnagel, 1991, Lieberman dan Lichterberg, 1994).

Istilah plasma pertama kalinya digunakan oleh Langmuir pada tahun 1929 bagi menerangkan keadaan gas yang terion (Nicholson, 1983, Grill, 1993). Plasma boleh dihasilkan apabila gas dipanaskan pada suhu yang sangat tinggi, sehingga elektron di dalam atom atau molekul boleh teruja dan menghasilkan ion. Pada umumnya diperlukan suhu tinggi bagi menghasilkan plasma. Sebagai contoh, untuk mengionkan cesium diperlukan suhu hingga 4,000 K, manakala untuk mengionkan gas helium diperlukan suhu hingga 20,000 K. Plasma yang terdiri daripada zarah gas bersuhu tinggi seperti ini dipanggil *plasma terma* (Konuma, 1991, Grill, 1993). Plasma boleh juga terhasil melalui proses nyahcas berbara apabila medan elektrik dikenakan pada gas bertekanan rendah. Gas akan mengalami runtuhannya sehingga terion secara lemah dan menghasilkan plasma tanpa memerlukan suhu yang tinggi. Oleh itu plasma jenis ini biasa dipanggil sebagai *plasma sejuk* (Konuma, 1991, Grill, 1993).

Proses yang penting bagi kebanyakan plasma adalah proses pengionan. Misalkan bagi gas argon, boleh berlaku pengionan:



Tindakbalas di atas menghasilkan ion dan penambahan elektron, manakala proses yang ke dua adalah pengujaan daripada satu atom atau ion menjadi keadaan yang teruja secara elektronik, iaitu



Bagi kebanyakan spesis, keadaan teruja seperti ini mempunyai masa hayat yang sangat singkat yang diikuti oleh reputan sinaran dan pemancaran foton. Perkara ini merupakan ciri daripada seluruh plasma dan menerangkan gejala nyahcas berbara.

Bagi gas lengai seperti argon, keadaan teruja mempunyai masa hayat yang pendek, iaitu hanya beberapa milisaat sahaja. Dalam masa hayat itu, sama ada elektron teruja atau metastabil, boleh berlanggar dengan atom pada aras asas sehingga boleh menyebabkan pengujaan atau pengionan atom tersebut. Proses ini dikenali sebagai *proses Penning* (Roosnagel, 1991) dan dapat ditulis:



dengan X dan Y adalah spesies sebarang. Beberapa spesies, seperti He, Ne dan Ar secara sengaja dicampurkan pada plasma bagi mempertingkatkan proses Penning.

Plasma bersifat kekonduksian dan ianya boleh dipengaruhi oleh perubahan keupayaan. Jika medan elektrik dipertambahkan, zarah bebas dalam plasma akan bertindakbalas untuk memperkecil kesan medan elektrik tersebut. Fenomena ini dikatakan *perisai Debye*. Ianya akan menghasilkan plasma yang bercirikan kuasi-neutral. Jarak apabila keupayaan boleh memberi kesan kepada plasma dipanggil sebagai *jarak Debye*,  $\lambda_D$ , yang diberikan oleh persamaan (Grill, 1994)

$$\lambda_D = \left( \frac{\epsilon_0 k T_0}{n_e e^2} \right)^{1/2} \quad (3.4)$$

dengan  $\epsilon_0$  adalah ketelusan ruang bebas,  $e$  adalah cas elektron dan  $n_e$  adalah ketumpatan elektron.

Keupayaan yang semakin tinggi antara permukaan dan plasma yang diakibatkan oleh perisai Debye, akan menghasilkan lapisan bercas positif dengan ketebalan beberapa kali ganda panjang Debye. Lapisan tersebut terletak berhampiran dengan permukaan yang bersentuhan dengan plasma. Kawasan tersebut biasa dipanggil sebagai selaput plasma (Grill, 1994) atau dipanggil juga ruang gelap (Roosnagel, 1991).

Apabila berlaku plasma nyahcas, misalnya plasma argon, keamatan pancaran diberikan oleh persamaan (Kampas, 1983):

$$I_{Ar} = C_{Ar} k_{Ar} n_e [Ar] \quad (3.5)$$

dengan  $C_{Ar}$  adalah pemalar bebas keadaan pemendapan,  $k_{Ar}$  adalah pemalar kadar pengujian atom argon menuju keadaan teruja,  $n_e$  adalah kepekatan elektron dalam nyahcas dan  $[Ar]$  adalah kepekatan argon. Kadar pemalar pengujian diberikan oleh persamaan (Kampas, 1983):

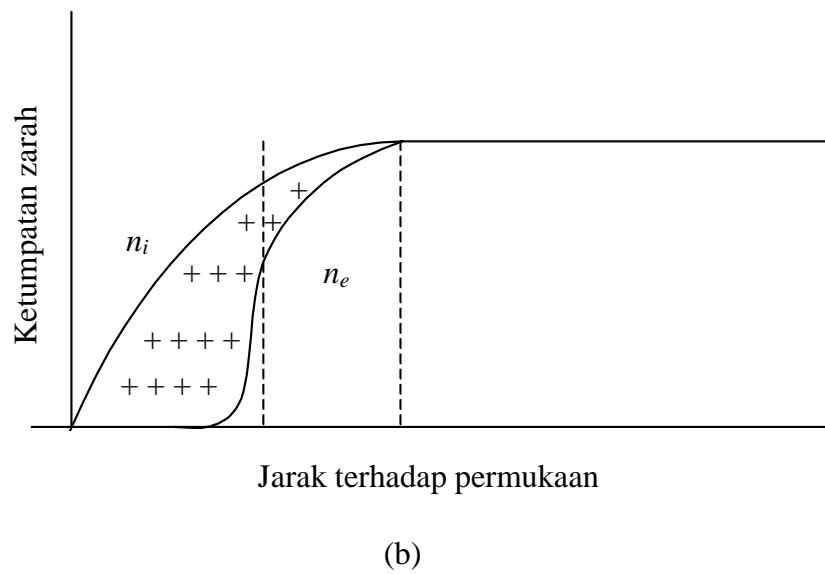
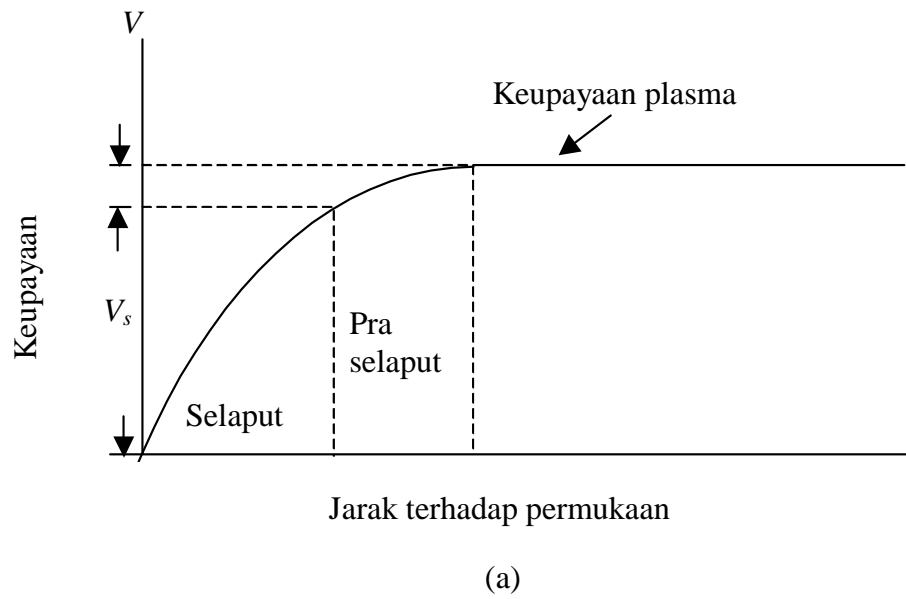
$$k_{Ar} = (2m_e)^{1/2} \int E^{1/2} \sigma_{Ar}(E) f(E) dE \quad (3.6)$$

dengan  $m_e$  adalah jisim elektron,  $\sigma_{Ar}(E)$  adalah keratan rentas pengujian atom argon daripada aras asas menuju keadaan teruja sebagai fungsi tenaga dan  $f(E)$  adalah agihan tenaga elektron.

Kawasan tepi plasma yang bersentuh dengan dinding kebuk satu permukaan berbeza dengan kawasan plasma (Roosnagel, 1991). Pada permukaan tersebut, ion dan elektron yang berhampiran dengan permukaan dinding akan bergabung semula dan lenyap dalam plasma (Grill, 1993). Elektron mempunyai halaju terma yang lebih tinggi berbanding ion, sehingga ianya akan tiba di permukaan terlebih dahulu dan meninggalkan plasma bercas positif pada permukaan yang berhampiran. Akibatnya, medan elektrik di kawasan tersebut akan melambatkan elektron, sebaliknya ion akan dipecutkan sehingga menghasilkan arus sifar. Ini akan menghasilkan keupayaan yang lebih negatif terhadap plasma. Oleh itu, plasma selalu mempunyai keupayaan lebih positif berbanding permukaan yang bersentuhan dengan plasma.

Keupayaan di antara permukaan dengan plasma, dipengaruhi oleh perisai Debye, sehingga menghasilkan lapisan bercas positif dengan ketebalan beberapa kali ganda panjang Debye yang terletak di sekitar permukaan yang bersentuhan dengan plasma. Kawasan tersebut dipanggil *selaput plasma* (Grill, 1993) atau dipanggil pula *ruang gelap* (Roosnagel, 1991). Rajah 3.1 menunjukkan skema selaput plasma sebagai fungsi jarak permukaan. Ia merupakan kawasan cas positif dan hampir tiada cas negatif. Plasma merupakan kawasan yang mempunyai keupayaan seragam, manakala selaput plasma merupakan kawasan dengan keupayaan  $V_s$  yang berkurangan menuju sifar apabila berhampiran dengan dinding dan menghasilkan ketumpatan elektron yang rendah. Lenyapnya elektron di kawasan selaput menjadi punca pengujaaan dalam aras yang rendah, sehingga kawasan tersebut menjadi gelap.

Plasma sejuk boleh dihasilkan daripada beberapa jenis nyahcas pada tekanan rendah. Medan elektrik yang dioperasikan boleh sama ada medan elektrik statik atau medan elektrik ulangalik (Konuma, 1992, Grill, 1994). Medan elektrik statik atau arus terus (DC) yang digunakan bagi menghasilkan nyahcas beroperasi dalam beberapa ratus volt dengan arus elektrik dalam beberapa miliampere, manakala medan elektrik ulang alik yang digunakan boleh berfrekuensi rendah atau tinggi. Frekuensi tinggi yang digunakan biasanya frekuensi radio (RF). Selain kedua jenis nyahcas tersebut, plasma nyahcas juga boleh dihasilkan daripada gelombang mikro.



Rajah 3.1: Skema yang menunjukkan selaput plasma (Grill, 1993)

- (a) Keupayaan terhadap jarak dan
- (b) Ketumpatan zarah terhadap jarak

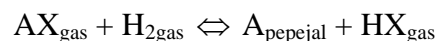
### 3.2.2 Pemendapan Wap Kimia (CVD)

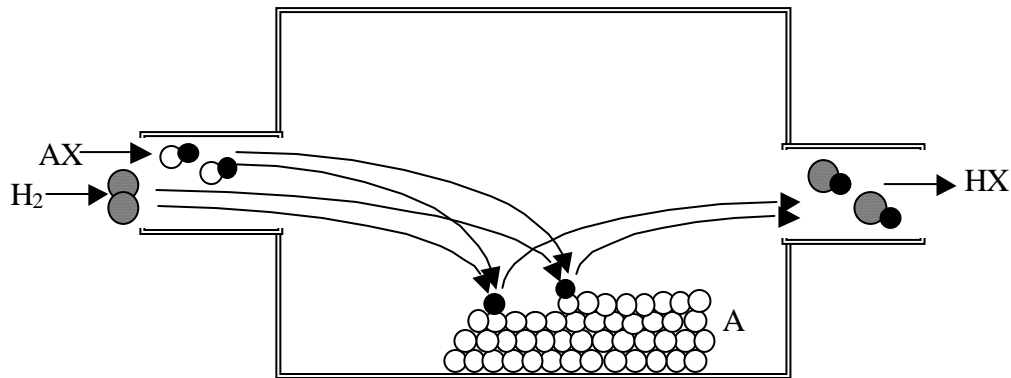
Pemendapan wap kimia dapat ditakrifkan sebagai kaedah pemendapan bahan yang dihasilkan melalui proses tindakbalas dalam fasa gas untuk menumbuhkan saput pepejal di atas permukaan substrat (Jensen dan Kern, 1991, Hess, 1996). Kegunaan kaedah pemendapan wap kimia adalah untuk menyediakan saput dengan ketebalan yang seragam, komposisi dan stoikiometri yang terkawal, ketumpatan dan ketulenan yang tinggi, kelekatan yang baik, darjah kesempurnaan struktur yang tinggi, dengan sifat mekanik, optik dan elektronik yang baik (Hess, 1996).

Dalam proses CVD, beberapa jenis gas bertindakbalas sehingga menghasilkan pepejal dan kemudian mendap di atas substrat. Tindakbalas kimia dalam pemendapan wap kimia dapat diungkapkan mengikut persamaan (Konuma, 1992):



Dengan demikian, berlakunya tindak balaskimia adalah merupakan ciri daripada kaedah CVD (Jensen dan Kern, 1991). Dalam proses ini tindakbalas berlangsung melalui tindakbalas terma dari beberapa jenis gas pada suhu tinggi. Pepejal (filem tipis) yang terhasil, biasanya mendap di atas substrat yang dipanaskan. Pelbagai faktor sama ada bahan atau suhu substrat, komposisi campuran gas, kadar aliran, dan tekanan total gas boleh diubah bagi menghasilkan bahan dengan sifat yang berbeza (Manage, 1998). Skema proses CVD dapat dijelaskan menggunakan Rajah 3.2. Pada rajah tersebut ditunjukkan bahawa tindakbalas kimia antara gas AX dengan gas H<sub>2</sub> menghasilkan pepejal A yang mendap dan terbentuknya gas HX dalam sistem CVD dengan tindakbalas,





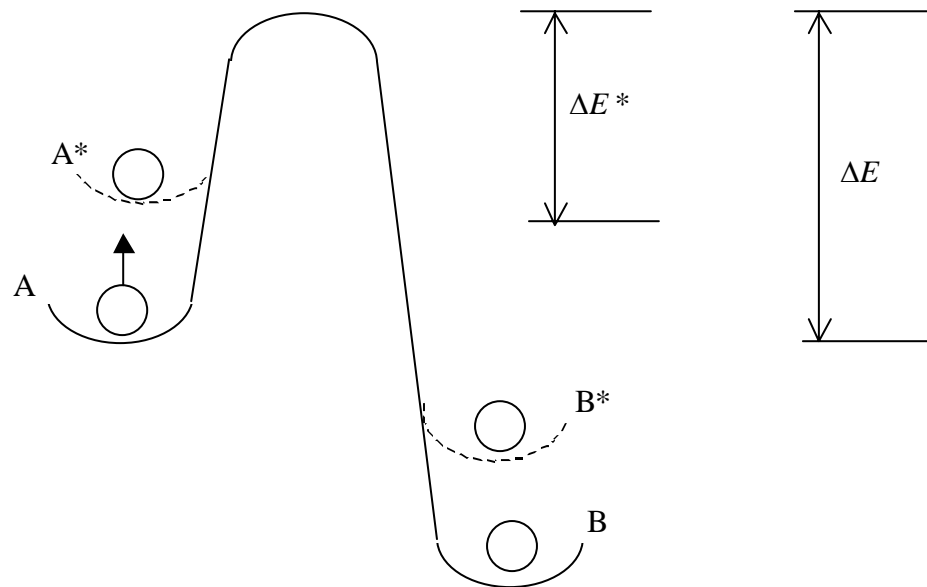
Rajah 3.2: Proses pemendapan wap kimia (Manage, 1998).

### 3.2.3 Pemendapan Wap Kimia Diperkuat Plasma (PECVD)

Proses pemendapan wap kimia pada umumnya memerlukan suhu tinggi bagi berlangsungnya proses tindakbalas kimia. Plasma boleh digunakan bagi membantu mengaktifkan proses tindakbalas. Plasma membantu proses runtuh molekul gas sehingga tindakbalas boleh berlaku pada suhu yang lebih rendah berbanding proses pemendapan wap kimia (Roosnagel, 1991). Proses tersebut ditakrifkan sebagai pemendapan wap kimia diperkuat plasma (PECVD) (Manage, 1998).

Dalam proses PECVD, penghasilan plasma dijana oleh kuasa elektrik yang dikenakan pada gas bertekanan rendah dalam julat 10 mtorr - 10 torr (Jansen, 1997). Pada tekanan tersebut, voltan elektrik yang tinggi dapat menyebabkan runtuh vakum sehingga menghasilkan plasma yang terdiri daripada ion, elektron dan spesis yang teruja. Atom atau molekul yang teruja didalam plasma akan bergabung semula menghasilkan nyahcas berbara (Jansen, 1997, Luft dan Tsuo, 1993). Oleh itu PECVD juga boleh dipanggil pemendapan nyahcas berbara (Luft dan Tsuo, 1993).





Rajah 3.3: Gambar rajah tenaga pengaktifan bagi proses terma (garisan penuh) dan proses plasma (garisan putus).

Dalam proses PECVD, sebahagian spesis yang berada pada aras asas dalam fasa gas akan mengalami hentaman elektron sehingga terurai dan teruja yang menghasilkan spesies reaktif (Reif dan Kern, 1991). Perbandingan tenaga pengaktifan antara proses pemendapan wap kimia dengan proses PECVD dapat ditunjukkan seperti pada Rajah 3.3. Misalkan tindakbalas dalam aras asas



mempunyai tenaga pengaktifan  $\Delta E$ , sedangkan tindakbalas



mempunyai tenaga pengaktifan  $\Delta E^*$  dengan  $\Delta E^* < \Delta E$ , yang berperanan kepada kadar pemendapan yang lebih tinggi (Reif dan Kern, 1991).

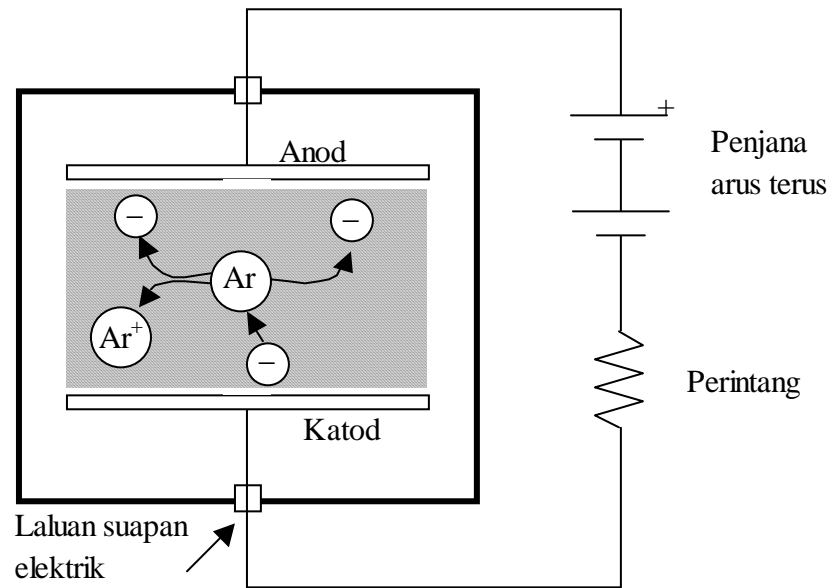
### 3.2.4 Nyahcas Arus Terus (DC)

Nyahcas arus terus dihasilkan daripada keupayaan arus terus yang dijana di antara dua elektrod konduktif yang disisipkan ke dalam gas bertekanan rendah (Grill, 1993). Plasma yang dihasilkan di dalam reaktor seperti itu juga dipanggil sebagai nyahcas *diod arus terus* (Roosnagel, 1991, Luft dan Tsuo, 1993).

Misalkan voltan di antara kedua-dua elektrod tersebut adalah  $V$ , dan jarak antara kedua-dua elektrod adalah  $d$ , maka medan elektrik di antara kedua-dua elektrod tersebut adalah

$$E=V/d \quad (3.10)$$

Oleh kerana kesan medan elektrik, maka elektron yang berhampiran dengan katod akan dipecut menuju anod. Perlanggaran antara elektron dan atom akan menghasilkan ion dan elektron di dalam kebuk. Medan elektrik akan memecut masing-masing spesis, sehingga ion menuju katod dan elektron menuju anod seperti ditunjukkan pada Rajah 3.4. Ion yang terhasil dipecut menuju katod, manakala elektron akan dipecut menuju anod. Elektron boleh berlanggar dengan atom yang lain, sehingga menyebabkan pengionan semula. Ion yang dipecut menuju katod boleh berlanggar dengan elektron pada tenaga yang tinggi sehingga menyebabkan terkeluarnya elektron semula. Penambahan elektron ini boleh menyebabkan pengionan seterusnya. Keadaan ini dipanggil *runtuhan vakum*. Bagi penghasilan plasma nyahcas dapat digunakan medan elektrik statik atau voltan arus terus (DC) yang beroperasi dalam beberapa ratus volt dengan arus elektrik beberapa miliamper.



Rajah 3.4: Nyahcas plasma diod arus terus yang menunjukkan elektron yang dipecut oleh medan elektrik di antara dua elektrod (Roosnagel, 1991).

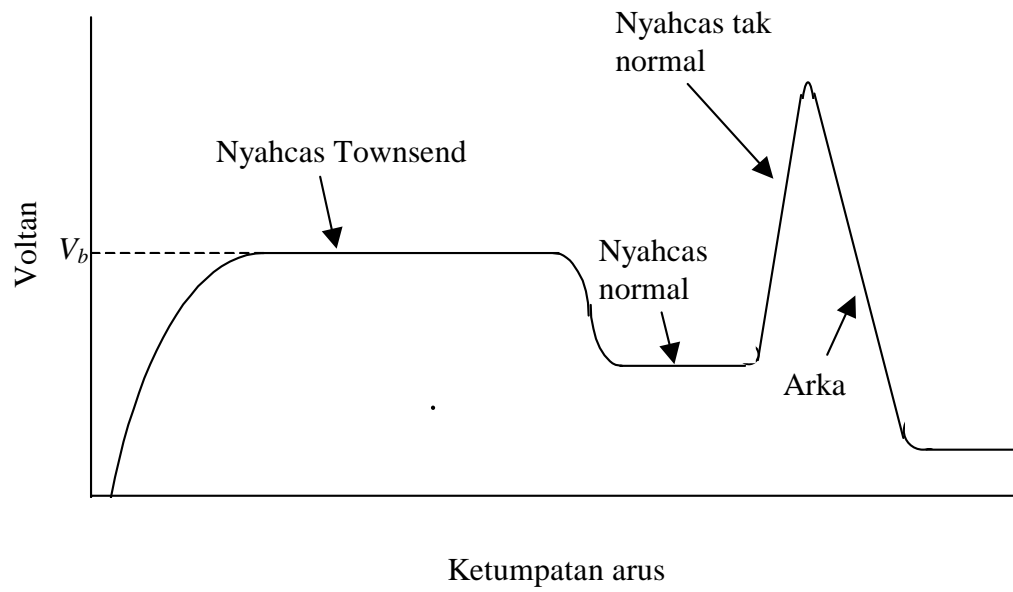
Hubungan antara arus nyahcas,  $I$  dengan voltan yang dikenakan di antara kedua-dua elektrod dipanggil *ciri I-V* daripada nyahcas (Grill, 1994) seperti ditunjukkan pada Rajah 3.5. Pada voltan rendah, arus yang dihasilkan daripada cas bebas adalah kecil. Apabila voltan dipertingkatkan, zarah bercas akan bertambah kerana berlaku pengionan gas. Oleh yang demikian, arus akan bertambah secara perlahan hingga voltan mencapai satu nilai kritikal tertentu, iaitu  $V_b$ , yang sesuai dengan impedans keluaran penjana kuasa DC. Kawasan cirian *I-V* tersebut dikenali sebagai *nyahcas Townsend* (Grill, 1994, Sagnes, 1998). Pada keadaan ini, nyahcas berbara mula berlaku. Voltan  $V_b$  boleh dipanggil sebagai *voltan runtuh*, yang merupakan fungsi daripada tekanan gas,  $p$ , dan jarak antara elektrod  $d$ , iaitu (Sagnes, 1998)

$$V_b = f(pd) \quad (3.11)$$

dan secara lengkap boleh diungkapkan sebagai (Grill 1994):

$$V_b = \frac{C_1(pd)}{C_2 + \ln(pd)} \quad (3.12)$$

dengan  $C_1$  dan  $C_2$  masing-masing pemalar yang berubah dengan sifat gas. Menurut Persamaan (3.12) di atas, voltan runtuh berkadar terus dengan  $pd$ . Kebergantungan ini dipanggil sebagai *hukum Paschen's* (Grill, 1993, Sagnes, 1998) yang mengungkapkan kebergantungan nyahcas DC kepada elektron sekunder (Grill, 1993).

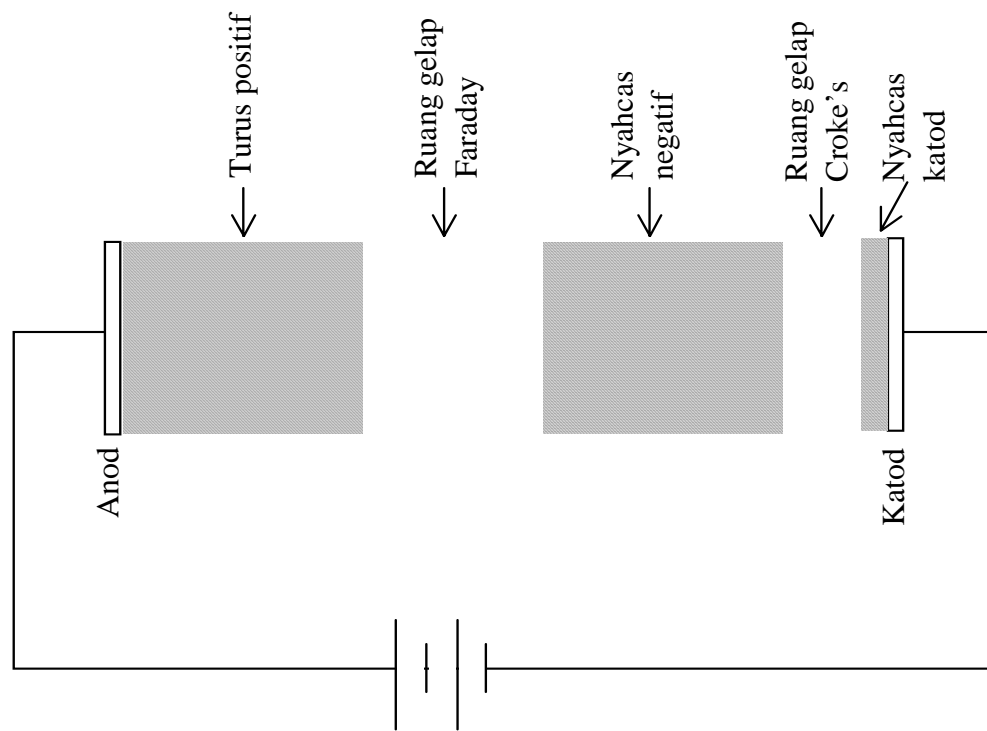


Rajah 3.5: Ciri  $I$ - $V$  nyahcas DC (Grill, 1994)

Daripada nyahcas Townsend, voltan akan berkurangan sehingga pada voltan tertentu apabila arus bertambah. Kawasan ini dipanggil *nyahcas normal*. Pada akhirnya voltan akan bertambah secara mendadak dan menghasilkan kawasan *tak normal* (Grill, 1993, Sagnes, 1998). Kawasan nyahcas tak normal adalah kawasan yang digunakan dalam reaktor plasma (Grill, 1994) bagi mendapatkan saput yang seragam (Manage, 1998). Pertambahan kuasa akan mengakibatkan terjadinya pemanasan pada katod sehingga menghasilkan pancaran termionik pada tahap tertentu. Apabila berlaku kes ini, voltan akan berkurangan secara drastik, dan nyahcas berubah menjadi arka pada arus tinggi (Grill, 1994).

Pada nyahcas DC didapati tiga kawasan nyahcas dan dua kawasan gelap (Roosnagel, 1991) seperti ditunjukkan pada Rajah 3.6. Pada kawasan yang berhampiran dengan katod, wujud kawasan pendarcahaya yang tipis dan dipanggil sebagai kawasan nyahcas katod. Di atas kawasan nyahcas katod wujud ruang gelap kerana sedikit sahaja atom yang teruja. Kawasan tersebut adalah selaput plasma dan dipanggil ruang gelap Crooke's. Di atas kawasan gelap Crooke's wujud kawasan nyahcas negatif dan ianya merupakan kawasan pendarcahaya, dengan ketumpatan elektron dan ion dalam julat  $10^9$  hingga  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  dan tenaga elektron dalam julat antara 1 hingga 10 eV. Pada kawasan ini elektron skunder yang berasal daripada permukaan katod akan dipecut melalui ruang gelap katod dengan medan elektrik tinggi sehingga memasuki kawasan baraan negatif dengan tenaga yang tinggi. Kawasan tersebut sangat diperlukan untuk penyediaan filem tipis.

Kawasan berikutnya adalah ruang gelap Faraday dan kawasan nyahcas turus positif. Ianya wujud lantaran elektron pada kawasan tersebut telah kehilangan banyak tenaga akibat pelanggaran yang menyebabkan pengionan. Elektron pada kawasan ini mempunyai tenaga yang sangat rendah bagi pengujaan atom gas berikutnya. Pada turus positif, elektron dipecut oleh medan elektrik tempatan, kemudian lenyap melalui proses resapan menuju dinding. Walau bagaimanapun, kawasan tersebut tidak diperlukan bagi teknik penyediaan filem tipis, namun ianya diperlukan bagi nyahcas yang digunakan sebagai sumber cahaya.



Rajah 3.6: Pelbagai kawasan dalam nyahcas DC

### 3.2.5 Model Reaktor Plasma

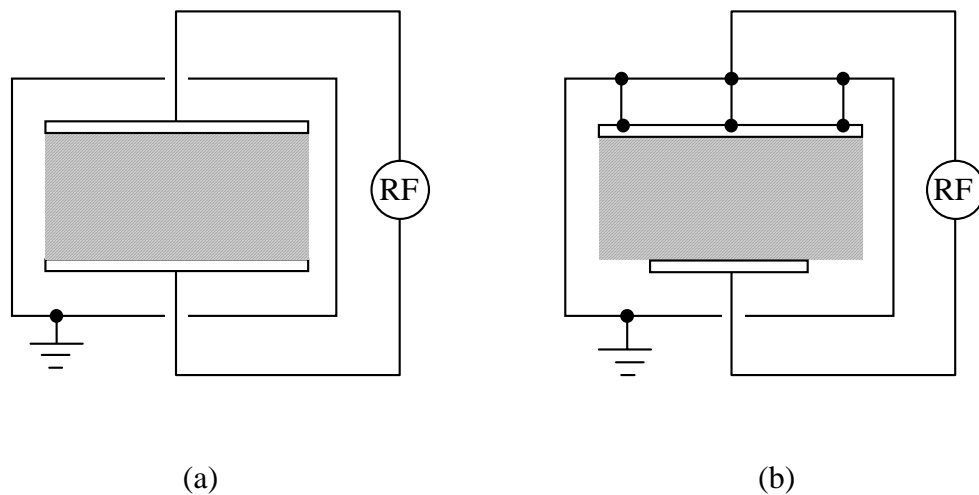
Reaktor PECVD secara asas dibahagikan ke dalam dua proses, iaitu proses langsung (direct) PECVD dan proses terpencil (remote) PECVD (Reif dan Kern, 1991). Di dalam proses yang pertama, proses pembentukan dan pemendapan plasma diletakkan pada satu tempat sahaja di dalam reaktor, manakala pada proses yang kedua, proses pembentukan dan pemendapan plasma diletakkan pada tempat yang berasingan di dalam reaktor. Dalam proses langsung PECVD dapat digunakan sama ada penjana arus terus (DC) atau penjana frekuensi radio (RF), sedangkan pada proses terpencil PECVD dapat digunakan sama ada penjana frekuensi radio (RF) atau penjana gelombang mikro. Berbanding dengan proses terpencil PECVD, sistem langsung mempunyai konfigurasi yang lebih sederhana.

Reaktor plasma dengan penjana kuasa DC atau RF pada umumnya menggunakan dua elektrod selari yang salah satunya dibumikan (Roosnagel, 1991). Reaktor dengan konfigurasi elektrod seperti itu juga dipanggil sebagai reaktor *kepingan selari* atau *reaktor diod* (Roosnagel, 1991, Konuma, 1993, Grill, 1993). Menurut Roosnagel (1991), nyahcas dalam reaktor RF secara kritikal bergantung kepada luas relatif ke dua-dua elektrodnya yang terdiri daripada dua jenis, iaitu:

- (1) Reaktor simetri - luas elektrod sama
- (2) Reaktor tak simetri - elektrod yang dibumikan jauh lebih luas berbanding elektrod yang lain.

Rajah 3.7 menunjukkan skema reaktor simetri dan tak simetri. Sistem reaktor taksimetri mempunyai beberapa kebaikan, iaitu: (i) kadar pemendapan bahan pada elektrod dibumikan adalah lebih besar berbanding dengan reaktor simetri dan (ii) pada sistem tersebut tidak berlaku percikan (Roosnagel, 1991).





Rajah 3.7: Sistem reaktor plasma RF (a) simetri dan (b) tak simetri

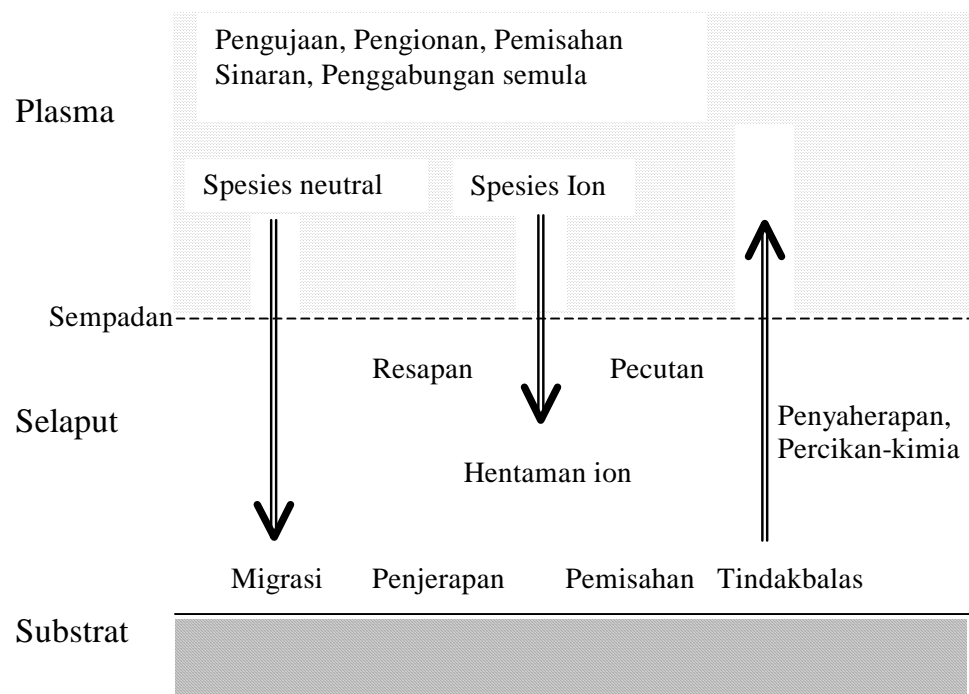
### 3.2.6 Mekanisme Pemendapan Filem Dalam Plasma

Mekanisme tindakbalas kimia yang berlaku dalam proses pembentukan saput bagi kaedah PECVD adalah sangat kompleks sehingga sukar untuk diterangkan (Konuma, 1992, Cote, *et.al*, 1999). Perkara ini boleh berlaku memandangkan bahawa (Konuma, 1992):

- (1) plasma sejuk berlaku dalam keadaan tak seimbang secara terma
- (2) gas yang digunakan dalam proses PECVD kerap bersifat poliatom
- (3) sedikit data asas seperti keratan rentas tindakbalas.

Proses tindak balas pembentukan filem secara skematik dapat ditunjukkan seperti pada Rajah 3.8. Pada awalnya, elektron berlanggaran dengan molekul gas, sehingga menghasilkan molekul yang teruja, terion dan terpisah. Molekul, atom, radikal, ion molekuler atau ion atomik boleh termendap di atas substrat dengan proses resapan. Zarah yang tiba di permukaan akan berpindah dan memperolehi kedudukan

jerapan di atas substrat. Yang paling akhir, atom bertindakbalas dengan yang lain sehingga membentuk filem. Pemisahan molekul dalam proses penjerapan juga boleh berlaku dan hentaman ion yang dipecut dalam selaput akan memberi kesan kepada tindakbalas permukaan.



Rajah 3.8: Proses tindakbalas pemendapan wap kimia diperkuat plasma  
(Konuma, 1992)

Teknik PECVD adalah teknik pembentukan filem dengan mengujakan satu spesies agar bertindakbalas dengan spesies yang lain. Penghasilan plasma sejuk biasanya memerlukan tekanan rendah dalam julat 0.1 mtorr - 10 torr (Jansen, 1997). Pada tekanan tersebut, laluan bebas purata zarah adalah sangat pendek, iaitu hanya beberapa ratus mikrometer sahaja dan mempunyai ketumpatan plasma antara  $10^9$ - $10^{12}$  cm<sup>-3</sup>, dengan tenaga elektron adalah dalam julat 0.5 - 10 eV dan darjah pengionan  $10^{-5}$ . Pada keadaan ini, populasi radikal bebas adalah jauh lebih banyak daripada ion. Beberapa radikal mempunyai masa hayat yang lebih panjang. Beberapa proses tindak balas boleh berlaku di antara molekul yang teruja dan di antara ion dan molekul. Keadaan ini merumitkan tindakbalas sistem selanjutnya.

Keadaan plasma pada sistem PECVD konvensional bergantung kepada pembolehubah mikroskopik plasma seperti: komposisi gas, kadar aliran gas, kuasa nyahcas elektrik, dan frekuensi penjana kuasa. Dalam sistem PECVD konvensional, kuasa penjana RF atau arus terus akan menentukan nilai arus dan keupayaan di antara elektrod, manakala komposisi campuran gas boleh mempengaruhi tindakbalas kimia di dalam reaktor plasma dan sifat akhir filem. Kadar tindakbalas akan dipengaruhi oleh parameter seperti komposisi gas, tekanan total di dalam kebuk reaktor dan kuasa elektrik. Laju tindakbalas juga dipengaruhi oleh jarak antara elektrod, pincangan dan suhu substrat. Pincangan dan suhu substrat juga boleh memberi kesan kepada struktur saput yang termendap. Parameter seperti kadar aliran gas, tekanan total di dalam kebuk dan geometri reaktor dapat menentukan keseragaman proses. Kadar aliran gas, laju pengepaman dan tekanan kebuk merupakan parameter yang berhubung erat. Frekuensi medan elektrik juga mempengaruhi proses atau sifat plasma yang terhasil. Perubahan frekuensi akan berpengaruh kepada jumlah dan tenaga ion yang berada dalam medan ulangalik, sehingga mengubah fluks dan tenaga zarah yang menghentam plasma (Grill, 1994).

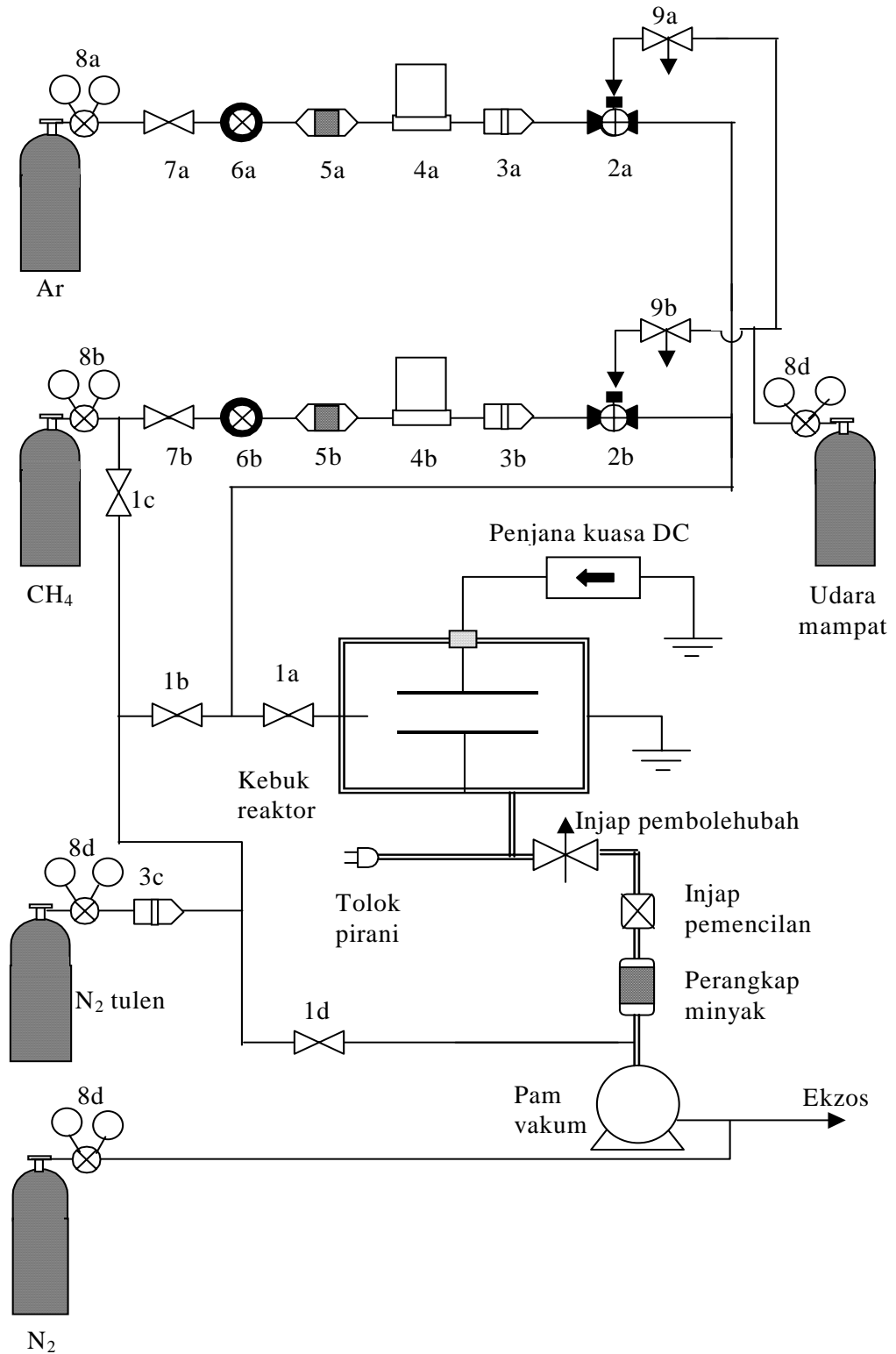
### 3.3 Pembangunan Reaktor DC PECVD

#### 3.3.1 Rekabentuk Sistem

Komponen utama sistem yang direkabentuk adalah: (1) reaktor plasma, (2) penjana kuasa, (3) bekalan gas, (4) sistem kawalan gas, (5) sistem vakum dan (6) sistem keselamatan seperti ditunjukkan pada Jadual 3.1, manakala rekabentuk kebuk reaktor dan gambar rajah sistem reaktor ditunjukkan pada Rajah 3.9 dan 3.10 dan senarai beberapa komponennya ditunjukkan pada Jadual 3.2.

Jadual 3.1: Subsistem reaktor DC PECVD yang direkabentuk dan dibina

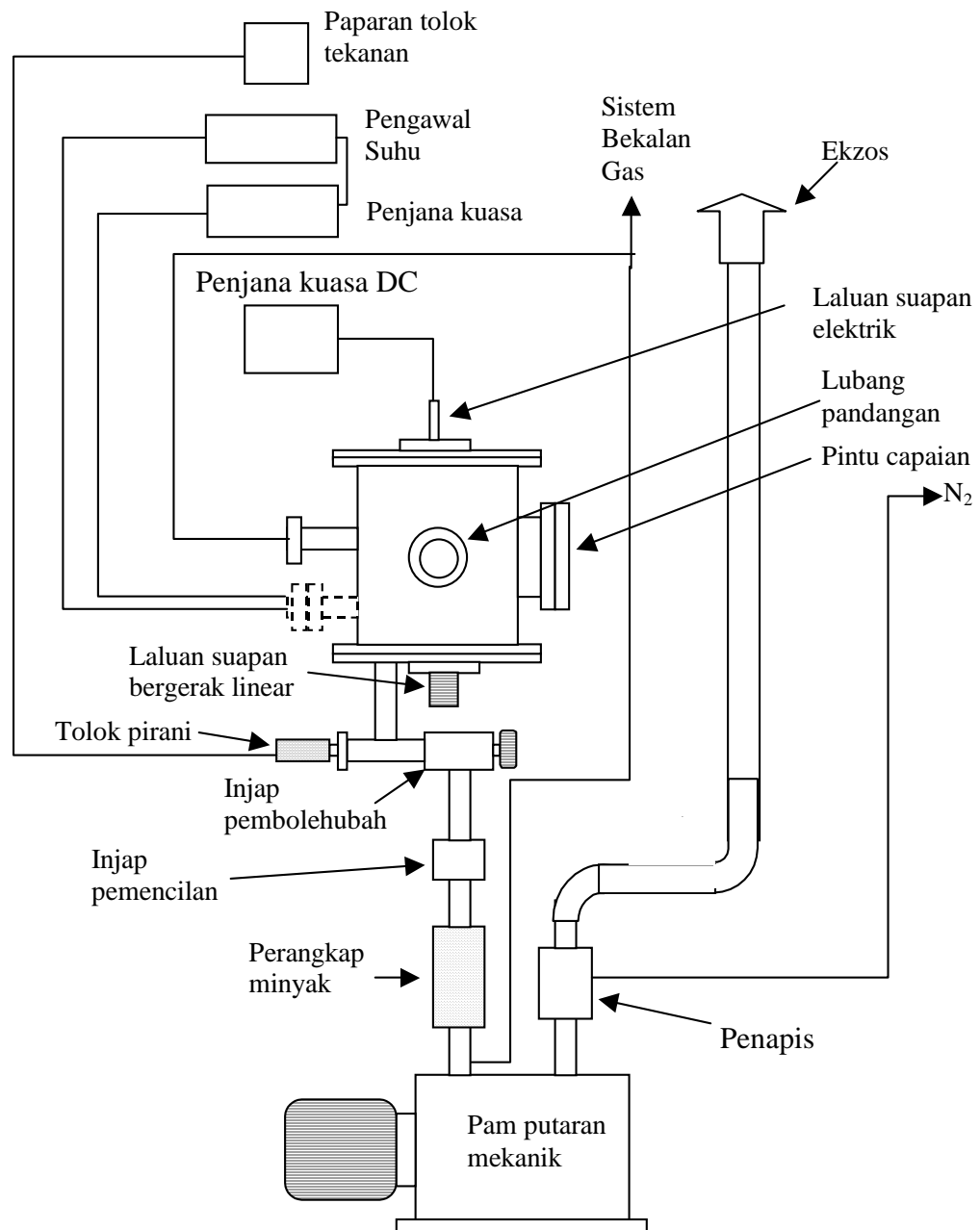
Subsistem	Komponen
Reaktor plasma	elektrod, lubang pemandangan, pintu capaian, lubang salur gas, salur vakum, laluan suapan elektrik bagi penjana DC dan pemanas, laluan suapan bergerak linear
Penjana kuasa	Penjana arus terus (DC)
Bekalan Gas	Silinder gas CH <sub>4</sub> dan Ar
Sistem kawalan gas	MFC, pelbagai injap dan penapis
Sistem vakum	Pam vakum, injap pembolehubah, injap pemencilan, tolok pirani dengan paparan
Sistem keselamatan	Ekzos pam vakum, ekzos untuk rak reaktor, gas pencair (N <sub>2</sub> )



Rajah 3.9: Rekabentuk sistem DC PECVD

Jadual 3.2: Senarai komponen peralatan yang digunakan dalam sistem DC PECVD

No.	Peralatan
1	Injap buka-tutup
2	Injap pneumatik bertutup normal
3	Injap sekatan
4	Pengawal kadar aliran gas
5	Penapis gas
6	Pengawal atur skunder
7	Injap buka tutup
8	Pengawal atur primer



Rajah 3.10: Gambar rajah sistem reaktor

### 3.3.2 Spesifikasi Umum Peralatan

Pada bahagian ini akan diterangkan secara ringkas mengenai spesifikasi umum peralatan yang digunakan, iaitu yang merangkumi perkara-perkara seperti: reaktor plasma, penjana kuasa, bekalan gas, sistem pengawal gas, sistem vakum dan sistem keselamatan.

#### 3.3.2.1 Reaktor Plasma

Dalam rekabentuk kebuk reaktor, beberapa faktor perlu dipertimbangkan seperti geometri elektrod, pola aliran gas dan rekabentuk pemanas. Faktor-faktor tersebut akan memberi kesan kepada kualiti filem yang dihasilkan (Luft dan Tsuo, 1993).

##### a. Kebuk Reaktor

Dalam kajian ini telah dibina sistem proses langsung PECVD (Reif dan Kern, 1991) dengan reaktor plasma sistem kebuk tunggal (Tsuo, *et.al*, 1987) berupa tiub tegak. Kebuk reaktor dibuat daripada tiub keluli yang tertutup pada kedua-dua hujungnya dengan dimensi seperti ditunjukkan pada Rajah 3.11(a) dan (b). Pada rajah tersebut ditunjukkan bahawa kebuk dilengkapi dengan:

- Lubang pandangan (viewport) model VP 150 (kaca dengan garis tengah 3.81 cm) yang dibekalkan oleh Syarikat MDC, USA, bagi memudahkan pencerapan kepada proses yang berlaku di dalam kebuk.
- Pintu capaian (access door) dengan garis tengah 10.16 cm bagi memasukkan atau mengeluarkan substrat/sampel
- Salur bekalan gas (garis tengah 0.635 cm)

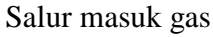


- Salur pemvakuman bergaris tengah 2.54 cm
- Laluan suapan elektrik (electrical feedthrough) model MC-600 yang dibekalkan oleh Syarikat MDC, USA bagi penjana kuasa arus terus
- Laluan suapan elektrik model IF20-275 yang dibekalkan oleh Syarikat MDC, USA bagi kuasa pemanas dan termogandingan
- Laluan suapan bergerak linear (linear motion feedthrough) model LMM-275-2 yang dibekalkan oleh Syarikat MDC, USA,

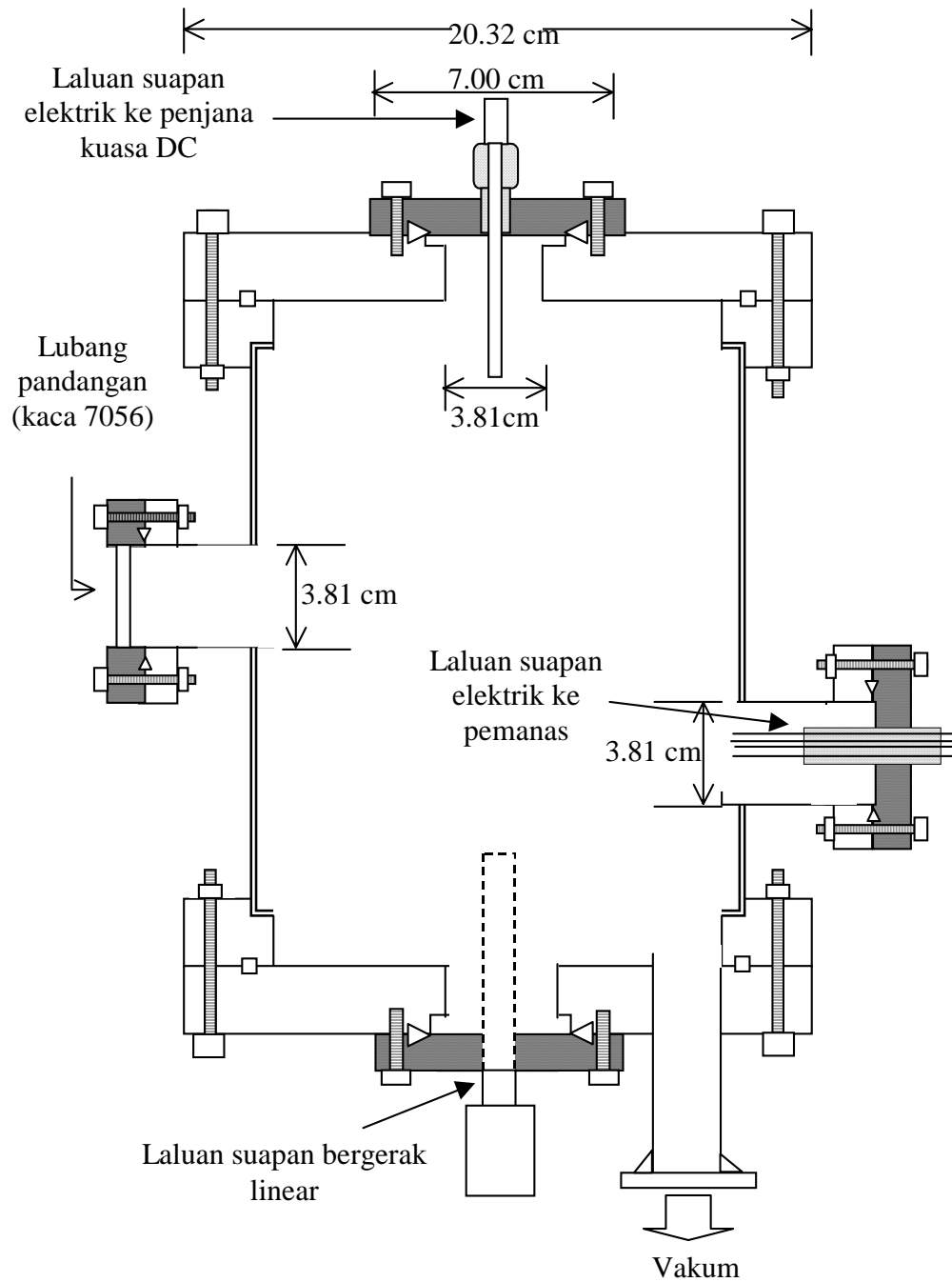
Rajah 3.12(a), (b) dan (c) menunjukkan gambarfoto kebuk reaktor plasma yang telah dibina.

#### **b. Elektrod**

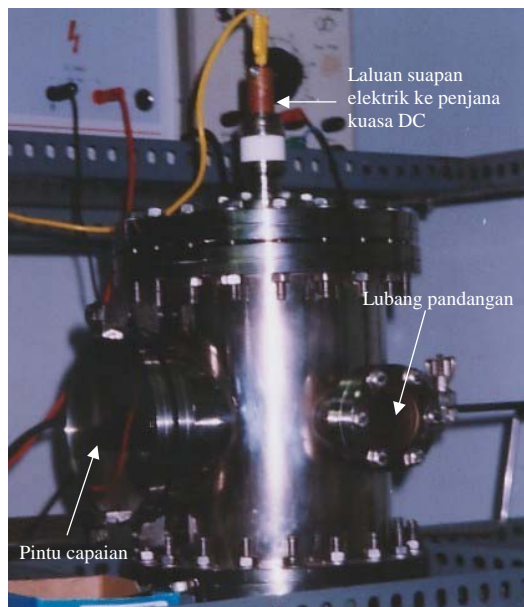
Rekabentuk elektrod reaktor adalah penting kerana ianya memberi kesan kepada tindakbalas antara elektron dan molekul gas, perpindahan spesies yang dihasilkan di dalam plasma pada substrat dan tindakbalas sekunder pada substrat sehingga mempengaruhi kualiti filem yang terhasil (Luft dan Tsuo, 1993). Reaktor yang dibina adalah reaktor diod atau kepingan selari. Rekabentuk sistem elektrod ditunjukkan pada Rajah 3.13.



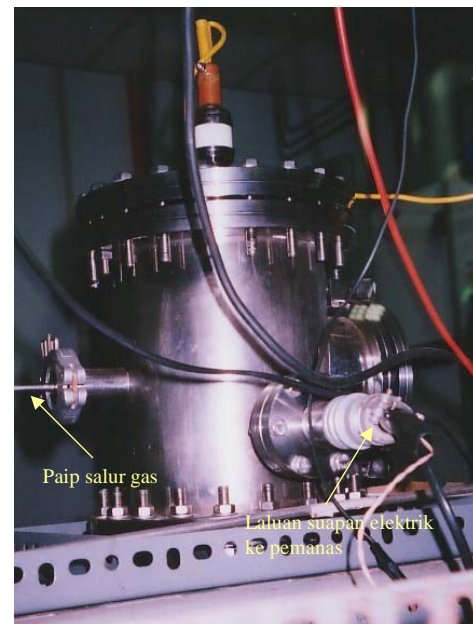
Rajah 3.11(a): Rekabentuk kebuk reaktor (pandangan depan)



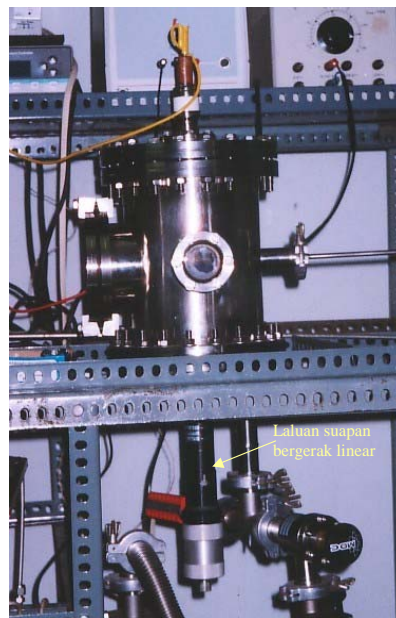
Rajah 3.11(b): Rekabentuk kebuk reaktor (pandangan sisi)



(a)

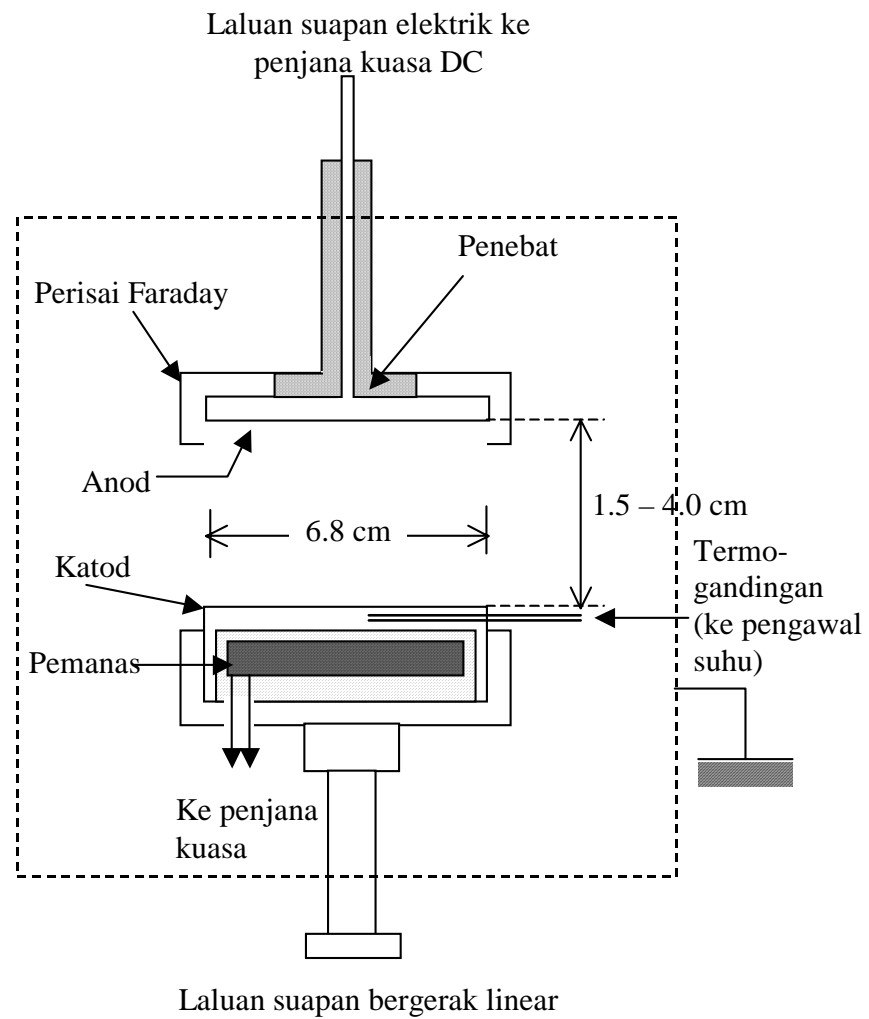


(b)



(c)

Rajah 3.12: (a) Gambarfoto kebuk reaktor (pandangan depan)  
 (b) Gambarfoto kebuk reaktor (pandangan belakang)  
 (c) Gambarfoto kebuk reaktor dengan laluan suapan bergerak linear



Rajah 3.13: Rekabentuk sistem elektrod

### (1) Anod

Anod terbuat daripada kepingan keluli berbentuk bulat dengan diameter 6.8 cm dan ketebalan 0.5 cm. Ia dihubungkan dengan pembekal kuasa arus terus melalui laluan suapan elektrik. Satu perisai telah digunakan bagi mengelakkan plasma nyahcas berlaku di luar kawasan yang tak dikehendaki sehingga plasma nyahcas tertersempat pada kawasan antara katod-anod sahaja. Perisai seperti ini biasa dipanggil sebagai *cawan Faraday* (Sarangi, *et.al* 2000).

### (2) Katod

Katod terbuat daripada kepingan keluli dengan diameter 6.8 cm dan ketebalan 0.5 cm. Ia diletakkan di atas suapan bergerak linier sehingga boleh digerakkan secara vertikal sehalu dengan satah kebuk bagi mengubah jarak antara elektrod. Jarak antara kedua-dua elektrod dianggarkan boleh dilaraskan dalam julat 1.5 – 4.0 cm. Kedua-dua kebuk dan katod adalah dibumikan sehingga reaktor plasma yang dibina merupakan reaktor tak simetri.

### c. Pengawal Suhu Substrat

Substrat diletakkan di atas katod (elektrod yang dibumikan). Oleh itu di bawah katod diletakkan pemanas bagi menyelaraskan suhu substrat. Dalam sistem tersebut telah dibuat pemanas daripada dawai nikelin dengan rintangan  $\sim 9$  ohm dan diletakkan di bawah katod. Kuasa elektrik bagi pemanas dibekalkan oleh satu penjana kuasa (Leybold-Heraeus, Jerman) yang boleh membekalkan arus elektrik dalam julat 0 - 10 A dan voltan dalam julat 0 - 20 volt. Kuasa elektrik tersebut boleh menghasilkan arus terus atau arus ulang-alik. Pengawal suhu model Digi Sense, P-89000-00 piawai (Cole-Parmer, USA) digunakan untuk mengukur dan mengawal suhu substrat. Suhu substrat diukur melalui dawai termogandingan jenis-K. Kuasa elektrik bagi pemanas dan

termogandingan dibekalkan melalui laluan suapan elektrik model IF20-275 (MDC, USA). Gambarfoto pengawal suhu dan penjana kuasa ditunjukkan pada Rajah 3.14.



(a)



(b)

Rajah 3.14: Gambarfoto (a) pengawal suhu dan (b) penjana kuasa bagi pemanas

### 3.3.2.2 Penjana Kuasa

Dalam reaktor plasma, penjana kuasa mempunyai dua peranan, iaitu (1) bagi penghasilan dan mengekalkan kewujudan plasma dalam reaktor dan (2) menyediakan kawalan pincangan bagi substrat. Seperti telah diterangkan pada bahagian 3.2.1, bagi penghasilan plasma, dapat digunakan sistem penjana arus terus (DC), frekuensi radio (RF) dan gelombang mikro. Sistem kawalan pincangan bagi substrat biasanya berupa penjana DC atau RF.

Secara amnya untuk reaktor plasma dapat digunakan penjana plasma DC sama ada yang mempunyai voltan, arus atau kuasa kekal (Grill, 1993). Pengujaan dan kelangsungan plasma DC memerlukan elektrod dan sampel yang konduktif secara elektrik. Namun, saput penebat boleh dimendapkan sama ada di atas permukaan elektrod atau sampel kerana wujudnya pencemaran yang terbentuk dalam plasma. Dalam kes demikian, runtuh dielektrik tempatan boleh berlaku, sehingga menyebabkan arka dalam arus tinggi. Penjana kuasa mestilah mempunyai kemampuan untuk mempertahankan plasma tanpa berhenti. Namun, ianya juga harus boleh membezakan antara arus arka fana (transient arcing) dan arus pendek yang boleh berlaku antara elektrod dan permukaan reaktor yang dibumikan. Sifat ini dipanggil *arc suppression*, yang mesti menjadi ciri penjana kuasa DC dalam reaktor plasma (Grill, 1993). Pada sistem yang dibangunkan, telah digunakan satu penjana DC yang dibekalkan oleh syarikat Leybold, Jerman dengan voltan hingga 1.5 kV dan arus maksimum 1 mA bagi menghasilkan plasma, seperti ditunjukkan dalam gambarfoto pada Rajah 3.15. Penjana kuasa tersebut mempunyai paparan voltan yang boleh dicerap secara langsung apabila penjana kuasa beroperasi.





Rajah 3.15: Gambarfoto penjana kuasa tinggi DC

### 3.3.2.3 Bekalan Gas

Sumber gas yang digunakan adalah gas metana ( $\text{CH}_4$ ) dan argon tulen yang dibekalkan oleh Syarikat Malaysia Oxygen (MOX) Sdn. Bhd. Gas  $\text{CH}_4$  di dalam reaktor diuraikan menjadi plasma dan dimendapkan membentuk film tipis. Argon digunakan bagi mempertingkatkan proses Penning di dalam plasma. Kedua-dua gas merupakan jenis gas yang merbahaya sebab  $\text{CH}_4$  adalah mudah terbakar sedangkan gas Ar adalah gas mampat (Luft dan Tsuo, 1993). Rajah 3.16(a) dan (b) menunjukkan silinder gas yang digunakan dalam sistem PECVD yang dibina.

### 3.3.2.4 Sistem Pengawal Gas

Sistem pengawal gas terdiri daripada pengawal aliran jisim (MFC), pengawal atur (regulator), injap dan penapis. Pada sistem yang dibina, paip penyalur gas dibuat daripada keluli dengan diameter 0.635 cm. Paip keluli digunakan bagi mengelakkan tindak balas dengan gas yang reaktif. Ianya secara elektrik dibumikan bagi mengelakkan kesan elektrod ke atas bekalan gas (Konuma, 1993). Rekabentuk sistem kawalan gas telah ditunjukkan pada Rajah 3.9 manakala gambar foto sistem kawalannya ditunjukkan pada Rajah 3.17.

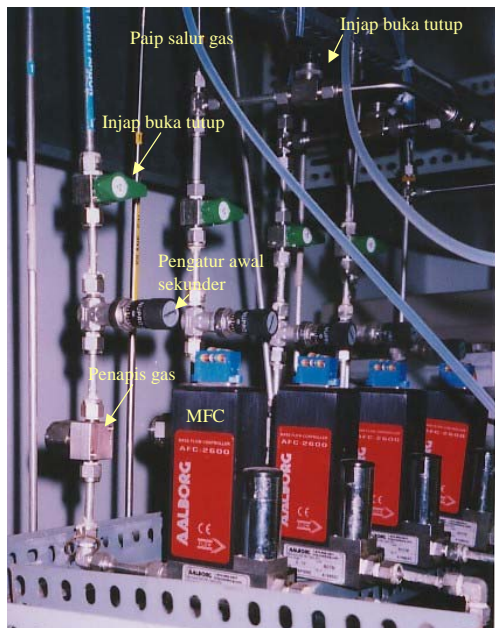


(a)



(b)

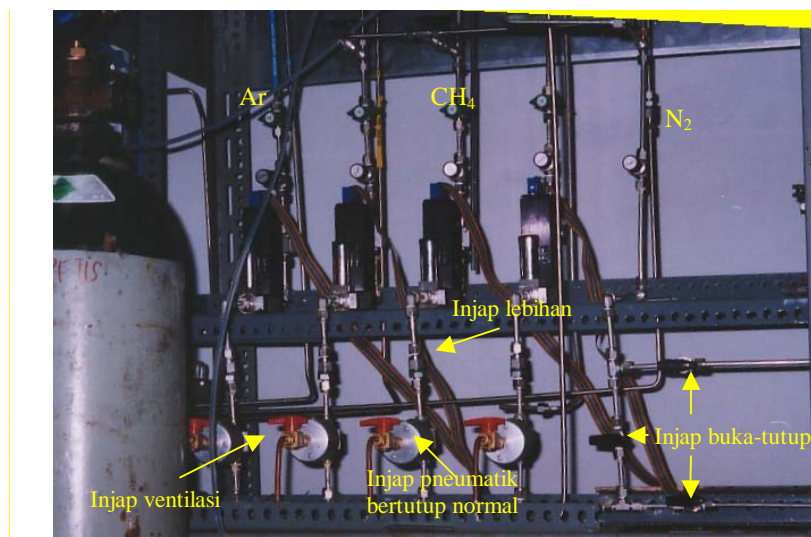
Rajah 3.16: (a) Silinder gas CH<sub>4</sub> dan (b) Silinder gas Ar dengan pengawal atur



(a)



(b)



(c)

Rajah 3.17: Gambarfoto sistem kawalan gas

### **a. Pengawal Aliran Jisim (MFC) dan Salur Gas**

Peralatan terpenting bagi sistem aliran gas adalah pengawal aliran jisim (MFC) yang digunakan untuk mengawal kadar aliran gas yang dialirkan ke dalam reaktor. Pada sistem yang dibina, digunakan MFC terma model AFC-2600 (Rajah 3.18(a)) yang dibekalkan oleh Syarikat Alborg, Cole-Parmer International, USA. MFC dikendalikan oleh satu “modul perintah aliran jisim piawai” model P-3260-85 yang dioperasikan secara manual (Rajah 3.18(b)). Walau bagaimanapun, sistem tersebut boleh dikendalikan secara berkomputer. MFC bagi gas CH<sub>4</sub> dapat menyukat dan mengawal kadar aliran gas dalam julat 0 – 16.5 sccm manakala MFC bagi gas Ar dapat mengawal aliran gas dalam julat 0 – 20.0 sccm. Selain menyukat dan mengawal kadar aliran gas, ianya juga bekerja sebagai injap.

### **b. Pengawal Atur (Regulator)**

Dalam sistem yang dibina digunakan dua pengawal atur, iaitu pengawal atur primer dan pengawal atur skunder. Pengawal atur primer digunakan untuk mengawal tekanan aliran gas yang terkeluar daripada silinder gas dan pengawal atur skunder pula untuk mengawal tekanan aliran menuju MFC. Bagi mengawal gas CH<sub>4</sub> dan Ar yang dialirkan daripada silinder gas digunakan pengawal atur primer. Pengawal atur skunder model SS-SS4 yang dibekalkan oleh Syarikat Swagelok, USA, digunakan untuk mengawal kedua-dua jenis gas.

### **c. Injap**

Dalam sistem yang dibina digunakan injap pneumatik bertutup normal model SS-HBV51-C yang beroperasi dengan penggalak udara mampat bertekanan 30 – 110

psig (2 hingga 8 bar) dan injap ventilasi buka-tutup manual model B-4P4T yang dibekalkan oleh Syarikat Swagelok, USA. Terdapat juga injap lebihan model SS-XSS4 yang dibekalkan oleh Syarikat Swagelok, USA dan injap buka-tutup model SS-42S4.



(a)



(b)

Rajah 3.18: Gambarfoto (a) Pengawal aliran jisim dan (b) Modul pengawal aliran jisim model P-3260-85

#### **d. Penapis Gas**

Pada sistem yang direkabentuk digunakan penapis gas model SS-4TF yang dibekalkan oleh Syarikat Swagelok. Ianya berguna bagi menapis bahan kotoran bersaiz hingga  $0.5 \mu\text{m}$  yang wujud di dalam laluan gas.

### **3.3.2.5 Sistem Vakum**

Sistem vakum terdiri daripada pam vakum, pengukur tekanan dan pengawal tekanan. Gambarfoto sistem vakum ditunjukkan pada Rajah 3.19(a).

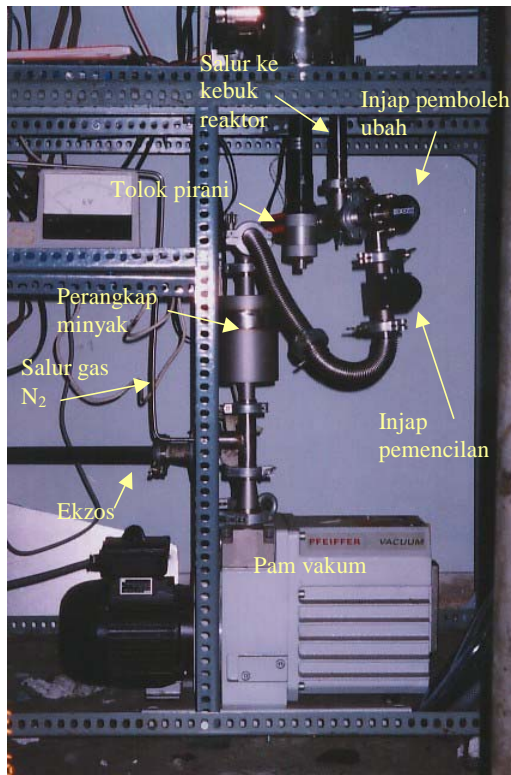
#### **a. Pam Vakum**

Sistem pemvakuman dijalankan oleh pam jenis putaran mekanik model DUO 035 yang dibekalkan oleh Syarikat Pfeiffer Vacuum, Jerman yang mempunyai kemampuan memvakumkan hingga tekanan  $< 5 \times 10^{-3}$  mbar dengan laju pengepaman  $35 \text{ m}^3/\text{jam}$ .

#### **b. Pengukur Tekanan Vakum**

Tekanan vakum diukur dengan tolok pirani model APG-M-NW16AL yang dibekalkan oleh Syarikat Edward, UK. Tekanan vakum dapat dibaca pada paparan tolok aktif model AGD for APG-M seperti ditunjukkan pada Rajah 3.19(b).





(a)



(b)

Rajah 3.19: Gambarfoto (a) sistem pemvakuman dan (b) Paparan tolok tekanan



### c. Pengawal Tekanan

Tekanan kebuk reaktor dikawal dengan menggunakan injap konduktans bolehubah model AV-100 yang dibekalkan oleh Syarikat MDC, USA yang dapat dilaraskan secara manual. Selain itu digunakan pula injap pemencilan (isolation valve) model PV25MKS yang dibekalkan oleh Syarikat Edwards, UK. Injap ini digunakan bagi mengasingkan kebuk reaktor dengan pam vakum.

### 3.3.2.4 Sistem Keselamatan

#### a. Ekzos

Dalam sistem yang dibina, sistem ekzos dibahagikan menjadi dua sub sistem, iaitu:

##### (1) Ekzos reaktor

Untuk mengelakkan gas-gas sisa yang berasal daripada pam vakum teragih ke udara, telah digunakan paip penyalur terbuat daripada keluli dengan diameter 1 inch (Rajah 2.20) yang dilengkapi dengan *scrubber* terbuat daripada tiub keluli (diameter 12 cm dan tinggi 25 cm). Sebagai penapis gas  $\text{CH}_4$  sisa yang berasal daripada pam vakum digunakan bahan  $\text{KMnO}_4$  dan  $\text{NaOH}$  (lihat Rajah 3.20)

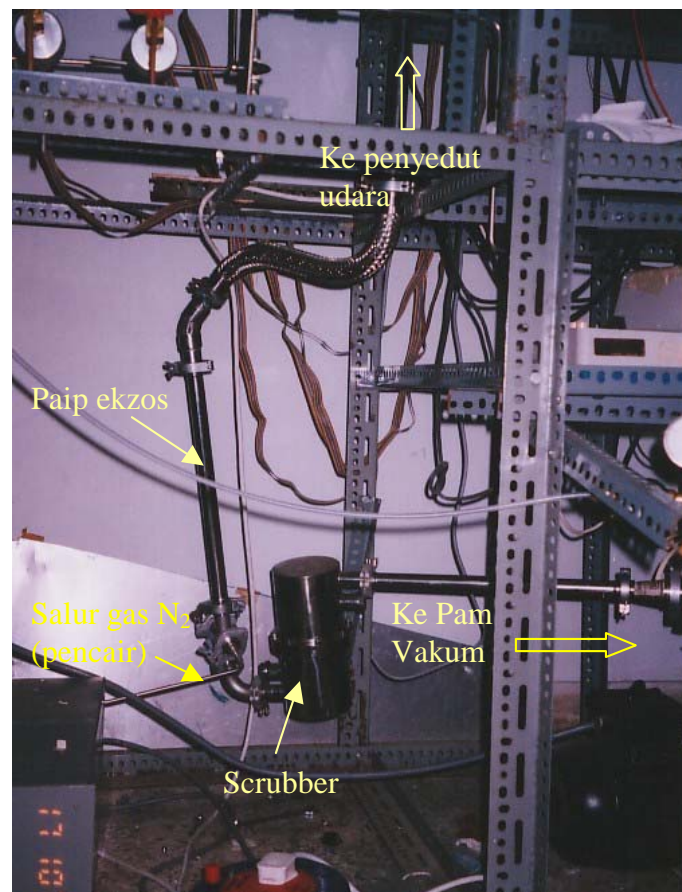
##### (2) Ekzos untuk rak reaktor

Rak reaktor dibuat bertutup bahagian atasnya. Udara di dalam rak reaktor akan sentiasa disedut keluar bilik ke atas bumbung bangunan C 21 oleh sebuah pam penyedut melalui sebuah cerobong di atas bumbung bangunan. Bilik reaktor

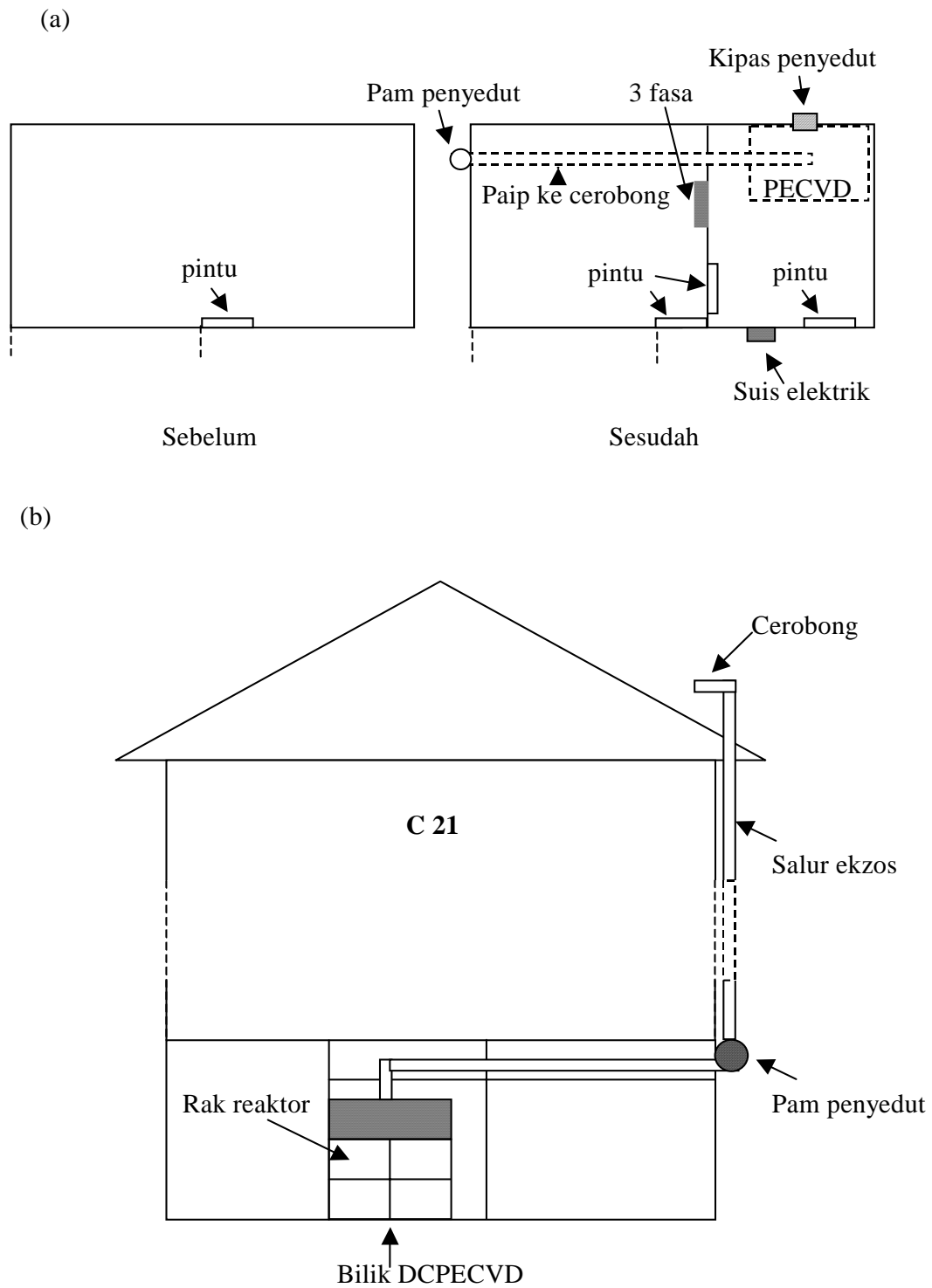
telah diubahsuai dan satu sistem ekzos dengan satu pam penyedut udara telah dibina seperti ditunjukkan pada Rajah 3.21. Oleh yang demikian sistem ini diharapkan boleh meminimumkan pencemaran udara di dalam bilik reaktor daripada gas-gas yang digunakan dalam sistem pemendapan. Gambarfoto rak reaktor ditunjukkan pada Rajah 3.22 sedangkan sistem pam penyedut yang dibina pada bangunan C21, Jabatan Fizik, Universiti Teknologi Malaysia ditunjukkan dalam gambarfoto pada Rajah 3.23.

#### **b. Gas Pencair**

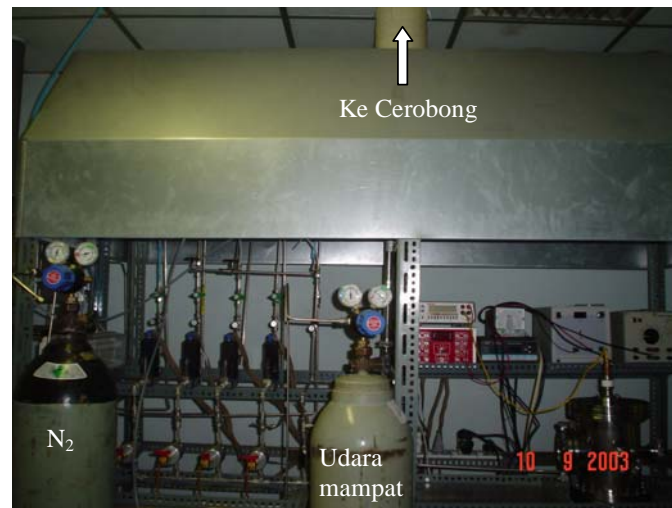
Gas  $\text{CH}_4$  adalah gas yang mudah terbakar, oleh itu penting bagi mengurangkan kadar gas  $\text{CH}_4$  sisa yang teragih ke udara. Pencairan dengan menggunakan gas seperti nitrogen, sama ada di dalam salur gas atau pun sisa gas dari pam vakum perlu dilakukan bagi mengurangkan risiko apabila gas  $\text{CH}_4$  teragih ke udara. Oleh itu dalam sistem yang dibina telah direkabentuk sistem pembersihan salur gas dengan gas nitrogen (lihat Rajah 3.9). Agar gas sisa yang berasal daripada pam vakum tidak berbahaya terhadap persekitaran, pada salur ekzos gas sisa dicampurkan dengan gas pencair, iaitu gas nitrogen.



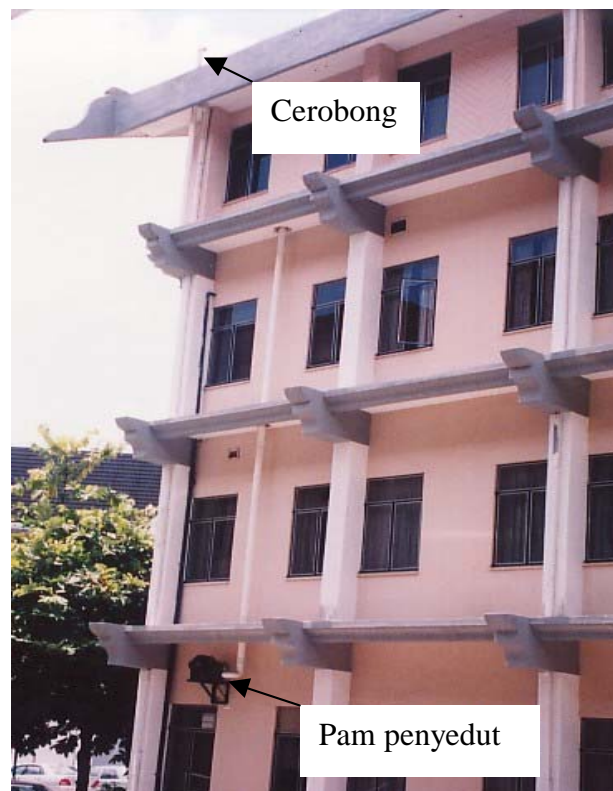
Rajah 3.20: Gambarfoto ekzos daripada pam vakum



Rajah 3.21: Skema (a) ubahsuai bilik reaktor dan (b) pembinaan sistem pam penyedut udara



Rajah 3.22: Gambarfoto sistem reaktor di dalam rak bertutup



Rajah 3.23: Gambarfoto sistem penyedut udara

### 3.3.3 Parameter Proses

Pengaruh parameter pemendapan seperti kuasa penjana RF (Bao, 1996, Cheng, *et.al* 1999), tekanan kebuk plasma (Bao, 1996, Lacerda, *et.al* 2002), kadar aliran gas (Bao, 1996), komposisi gas (Bao, 1996, Tomasela, 2001, Cheng, *et.al* 1999) dan suhu substrat (Xu, *et.al* 2000) telah dikaji bagi penyediaan a-C:H. Parameter pemendapan yang dapat dikawal dalam sistem DC PECVD secara umum adalah kuasa, keupayaan dan arus penjana DC, tekanan kebuk plasma, kadar kemasukan gas, nisbah gas argon dalam CH<sub>4</sub>, suhu substrat dan jarak antara elektrod. Namun, parameter yang dapat dikawal bagi sistem DC PECVD yang dibina ini adalah tekanan kebuk, jarak elektrod, komposisi campuran gas, dan suhu substrat.

### 3.3.4 Prosidur Pengoperasian

Prosidur pengoperasian sistem DC PECVD yang direka bentuk telah dibuat bagi proses pemendapan dengan mengambil perhatian kepada keselamatan operasi.

#### 3.3.4.1 Pemvakuman

Telah diterangkan pada bahagian 3.3.2.5 bahawa sistem vakum melibatkan pam vakum, tolok pirani, injap pembolehubah dan injap pemencilan. Bagi memvakumkan kebuk reaktor, sebelumnya harus dipastikan bahawa injap salur gas yang menuju kebuk telah ditutup dan kesemua pengawal atur pada silinder gas juga telah ditutup, namun injap pemboleh ubah dan injap pemencilan telah dibuka penuh baru kemudian pam vakum dihidupkan. Ketika proses pemvakuman berlangsung, suis tolok pirani dihidupkan sehinggalah dapat dilihat bacaan kevakuman kebuk. Pada sistem yang dibina, kebuk reaktor dapat divakumkan hingga menjangkau tekanan  $\sim 2 \times 10^{-2}$  torr.

Untuk membersihkan sisa gas di dalam paip salur gas (lihat Rajah 3.9), maka setelah tekanan kebuk reaktor  $\sim 2 \times 10^{-2}$  torr, secara berturut-turut injap buka-tutup (1a) dibuka, dilanjutkan dengan membuka injap pneumatik bertutup normal (2a dan 2b) yang dijalankan dengan penggalak udara. Injap pneumatik tersebut boleh beroperasi dengan membuka injap ventilasi (9a dan 9b) daripada salur udara mampat dengan tekanan 30 – 110 psig (2 – 8 bar). Kemudian MFC (4a dan 4b) dibuka dengan menjalankan sistem modul perintah dilanjutkan dengan membuka penuh pengawal atur primer (6a dan 6b) dan injap buka tutup (7a dan 7b). Ketika semua injap dalam sistem salur gas dibuka, tekanan kebuk akan naik. Oleh itu sebelum dilakukan langkah-langkah berikutnya, tekanan kebuk perlu vakum semula hingga  $\sim 2 \times 10^{-2}$  torr.

#### 3.3.4.2 Penghantaran Gas

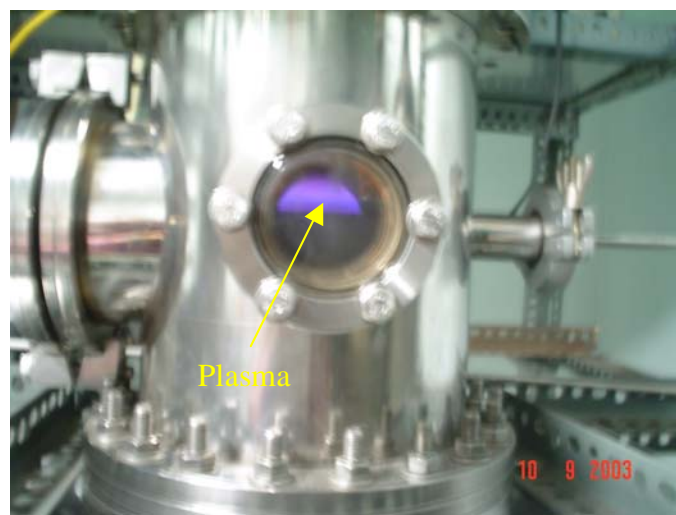
Untuk penghantaran gas ke dalam kebuk dengan kadar aliran gas yang tertentu diatur dengan menggunakan MFC melalui modul perintah sistem kawalan tersebut. Paparan gas yang mengalir dapat dilihat pada sistem modul tersebut (dalam % kadar aliran maksimum daripada MFC) untuk masing-masing gas. Gas daripada silinder gas dialirkan dengan membuka dan mengatur tekanan pengawal atur primer (8a bagi gas Ar dan 8b bagi gas  $\text{CH}_4$ ). Dengan menggunakan pengawal atur sekunder, gas yang akan mengalir melalui MFC dapat diselaraskan sehingga tekanan gas dalam salur sepadan dengan tekanan aliran yang dibenarkan melalui MFC. Agar aliran gas dapat masuk ke dalam kebuk, injap buka-tutup (1a) mesti dibuka, namun injap buka-tutup (1b) harus dalam keadaan tertutup. Apabila gas  $\text{CH}_4$  dialirkan, injap buka-tutup (1c) harus dalam keadaan tertutup. Bagi mengurangkan gas  $\text{CH}_4$  dan Ar mencemari udara dalam bilik reaktor dan sekitaran, salur gas nitrogen yang menuju ekzos harus sentiasa dibuka.

### 3.3.4.3 Tekanan Operasi

Apabila gas telah dialirkan ke dalam kebuk, tekanan operasi kebuk dapat dilaraskan dengan menggunakan injap pemboleh ubah. Kadar aliran gas yang masuk ke dalam kebuk harus stabil sebelum tekanan kebuk dilaraskan.

### 3.3.4.4 Proses Plasma

Plasma dapat diperolehi apabila gas di dalam reaktor pada tekanan tertentu dikenakan medan elektrik dengan keupayaan yang sesuai. Pada sistem yang dibina plasma dapat terhasil apabila penjana kuasa DC diselaraskan pada 1.5 kV. Jarak elektrod dapat diatur menggunakan laluan suapan bergerak linear. Demikian juga suhu substrat dapat diselaraskan dengan menggunakan pengawal suhu. Sampel dapat disediakan dalam jangka masa tertentu. Rajah 3.24 menunjukkan gambarfoto plasma yang dapat dicerap melalui lubang pandangan.



Rajah 3.24: Gambarfoto plasma dicerap daripada lubang pandangan



### 3.3.4.5 Pencucian Sistem Pemendapan

Apabila proses pemendapan telah selesai, maka penjana kuasa DC ditutup dan pengawal atur silinder gas sumber juga ditutup. Injap buka-tutup (1c dan 1d) kemudian dibuka, sebelumnya dipastikan terlebih dahulu injap buka-tutup (1b) dalam keadaan tertutup, sehingga sisa gas metana terus disedut oleh pam vakum tanpa melalui kebuk reaktor. Injap pemboleh ubah dibuka penuh sehingga gas yang tersisa di dalam kebuk dapat terus disedut oleh pam vakum. Setelah MFC menunjukkan bacaan negatif, injap buka-tutup (1c, 1d, 7a dan 7b), injap pneumatik bertutup normal, MFC kesemuanya ditutup. Injap pemencilan dan pam vakum kemudian ditutup. Injap (1a dan 1b) dibuka dan gas N<sub>2</sub> tulen dialirkan dengan membuka pengawal atur (8d) hingga tekanan gas di dalam kebuk dalam tekanan atmosfera.

## 3.4 Pencirian Sistem Pemendapan

Keadaan operasi sistem PECVD yang telah dibangunkan akan dikaji karakteristiknya masing-masing bagi plasma argon dan plasma metana. Mod operasi plasma, iaitu voltan dan arus operasi (Sarangi, *et.al*, 2000) akan dikaji sama ada sebagai fungsi tekanan kebuk, kadar aliran gas, komposisi gas CH<sub>4</sub> dengan argon dan jarak elektrod. Maklumat mengenai mod operasi plasma digunakan untuk menentukan parameter operasi dalam penyediaan sampel.

Pada ujikaji, kebuk reaktor telah divakumkan hingga tekanan  $\sim 10^{-2}$  torr sebelum gas dialirkan ke dalam kebuk. Pada kadar aliran 1 hingga 5 sccm (standard centimeter cube per minute) gas, diperolehi bahawa tekanan kebuk minimum adalah antara 0.04 - 0.06 torr. Pada jarak elektrod 2 cm, plasma boleh terhasil pada tekanan minimum  $\sim 0.06$  torr bagi gas Ar, manakala bagi gas CH<sub>4</sub> pula plasma diperolehi pada tekanan minimum  $\sim 0.1$  torr. Pada jarak elektrod  $< 1.5$  cm kemungkinan diperlukan

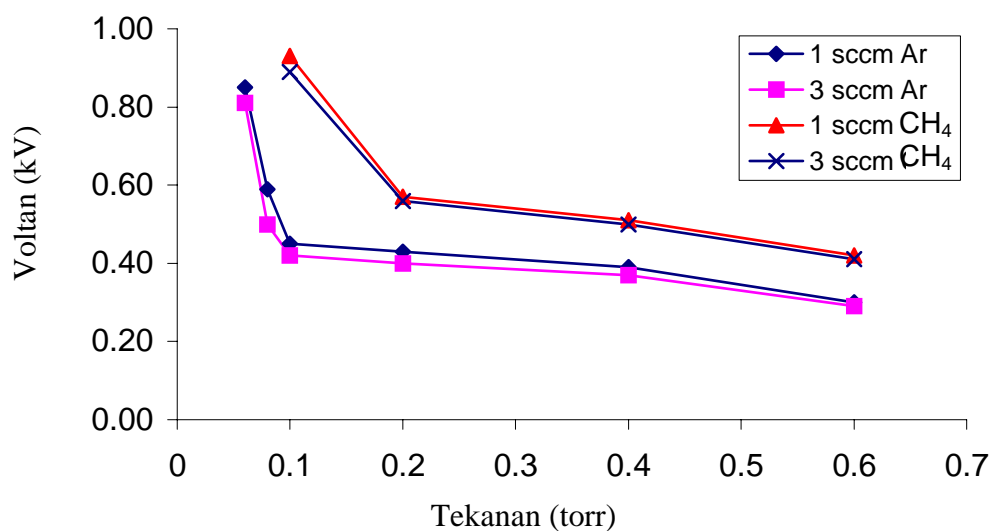
voltan  $> 1.5$  kV bagi penghasilan plasma Ar. Demikian juga bagi gas  $\text{CH}_4$ , pada jarak elektrod  $< 2$  cm kemungkinan voltan operasinya adalah  $> 1.5$  kV.

Mod operasi plasma, iaitu voltan dan arus operasi telah dikaji sebagai fungsi tekanan kebuk, kadar aliran gas, komposisi gas  $\text{CH}_4$  dengan argon, jarak elektrod dan suhu katod (substrat). Dalam kajian, voltan penjana arus terus dikekalkan pada 1.5 kV dan plasma akan terhasil pada voltan dan arus tertentu.

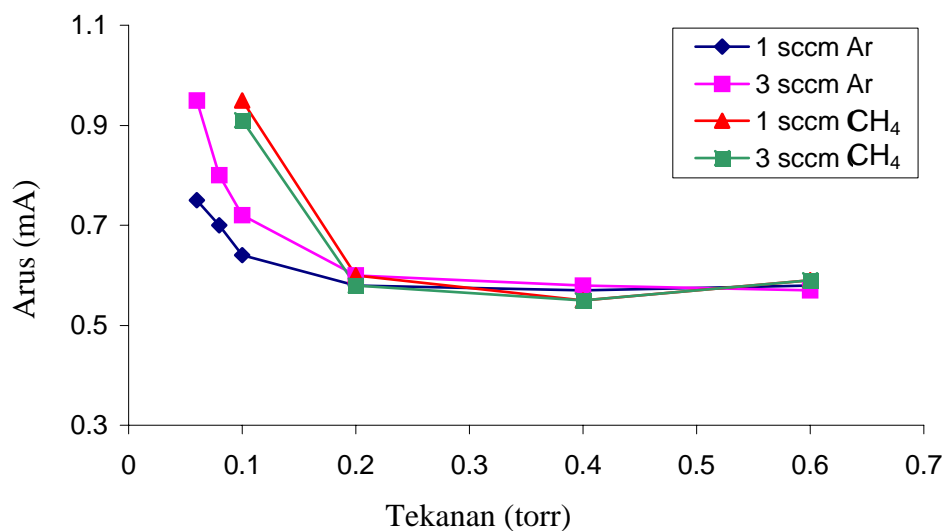
Rajah 3.25 menunjukkan variasi voltan nyahcas dengan tekanan kebuk apabila gas Ar dan  $\text{CH}_4$  masing-masing dengan kadar 1 sccm dan 3 sccm digunakan sebagai sumber gas. Bagi gas  $\text{CH}_4$ , pada tekanan  $< 0.2$  torr, voltan akan bertambah secara mendadak apabila tekanan dikurangkan, manakala bagi gas Ar, pada tekanan  $< 0.1$  torr apabila tekanan dikurangkan. Selain itu, dapat dilihat daripada Rajah 3.25 bahawa voltan operasi plasma  $\text{CH}_4$  adalah lebih tinggi berbanding dengan voltan operasi plasma Ar. Namun, voltan operasi bagi kedua-dua jenis gas adalah sedikit berkurangan apabila kadar aliran gas ditambahkan daripada 1 sccm menjadi 3 sccm.

Pada Rajah 3.26 pula ditunjukkan variasi arus operasi melawan tekanan kebuk bagi gas  $\text{CH}_4$  dan Ar. Pada tekanan  $> 0.2$  torr, arus operasi hampir kekal pada  $\sim 0.6$  mA bagi kedua-dua jenis gas. Namun pada tekanan  $< 0.2$  torr, arus operasi bagi gas Ar atau  $\text{CH}_4$  akan bertambah secara mendadak apabila tekanan dikurangkan. Dapat dilihat pula daripada Rajah 3.26 bahawa arus operasi bagi gas Ar lebih rendah berbanding gas  $\text{CH}_4$  pada tekanan  $< 0.2$  torr.

Daripada ujikaji diperolehi pula bahawa jarak elektrod dan komposisi campuran gas  $\text{CH}_4$  dengan argon mempunyai kesan terhadap mod operasi plasma. Penambahan gas argon pada metana dapat menghasilkan plasma pada tekanan di bawah 0.1 torr. Daripada hasil kajian, diperolehi bahawa campuran 2 sccm gas  $\text{CH}_4$  dengan 3 sccm gas Ar boleh menghasilkan plasma pada tekanan  $\sim 0.06$  torr pada jarak elektrod  $\geq 2$  cm. Walau bagaimanapun, plasma tidak diperolehi apabila sistem reaktor dioperasikan pada tekanan 0.06 torr dengan jarak elektrod 1.5 cm. Kemungkinan



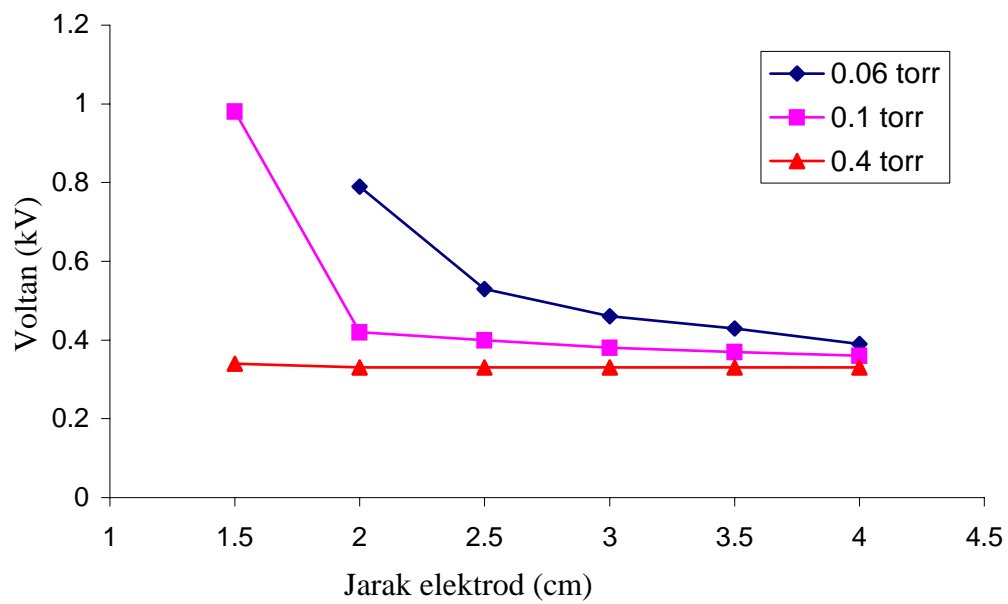
Rajah 3.25: Voltan nyahcas melawan tekanan kebuk bagi kedua-dua gas argon dan CH<sub>4</sub>



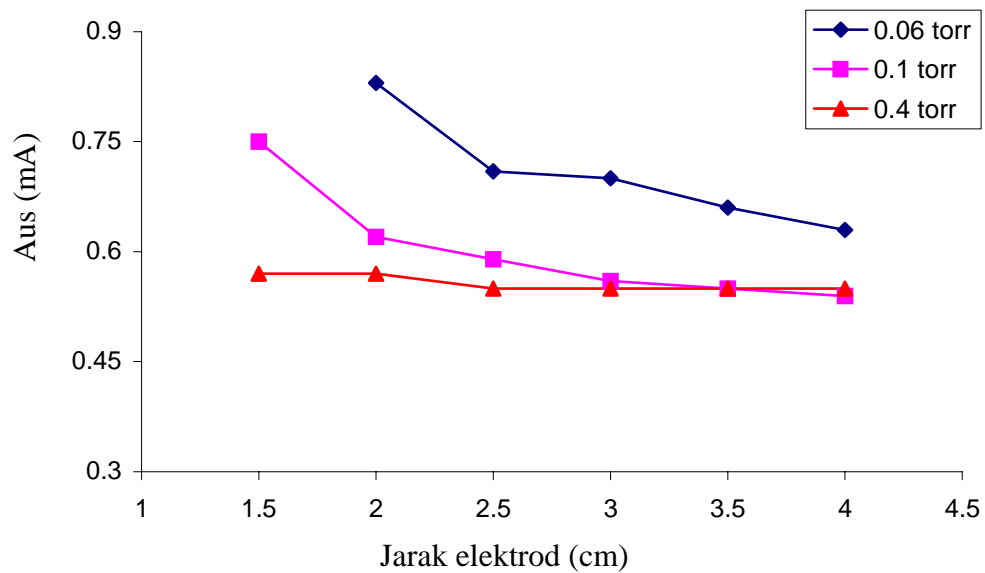
Rajah 3.26: Arus operasi nyahcas melawan tekanan kebuk gas bagi gas argon dan CH<sub>4</sub>.

voltan operasi plasma pada keadaan tersebut adalah  $> 1.5$  kV. Rajah 3.27 dan Rajah 3.28 masing-masing menunjukkan pengaruh jarak elektrod terhadap voltan dan arus operasi plasma untuk tekanan yang berbeza. Dapat dilihat bahawa apabila jarak elektrod ditambahkan daripada 1.5 hingga 2.5 cm, sama ada voltan atau arus operasi akan berkurangan dengan mendadak bagi tekanan operasi 0.06 dan 0.1 torr. Namun, kesan tersebut tidak wujud pada tekanan operasi 0.4 torr. Pada tekanan tersebut tampak bahawa voltan atau arus operasi hampir tetap terhadap perubahan jarak elektrod. Secara amnya nampak bahawa pengurangan tekanan dan jarak elektrod boleh menyebabkan peningkatan tenaga ion. Hasil ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh Manage (1998) pada kaedah pemendapan nyahcas medan-pelana arus terus (DC saddle-field discharge deposition).

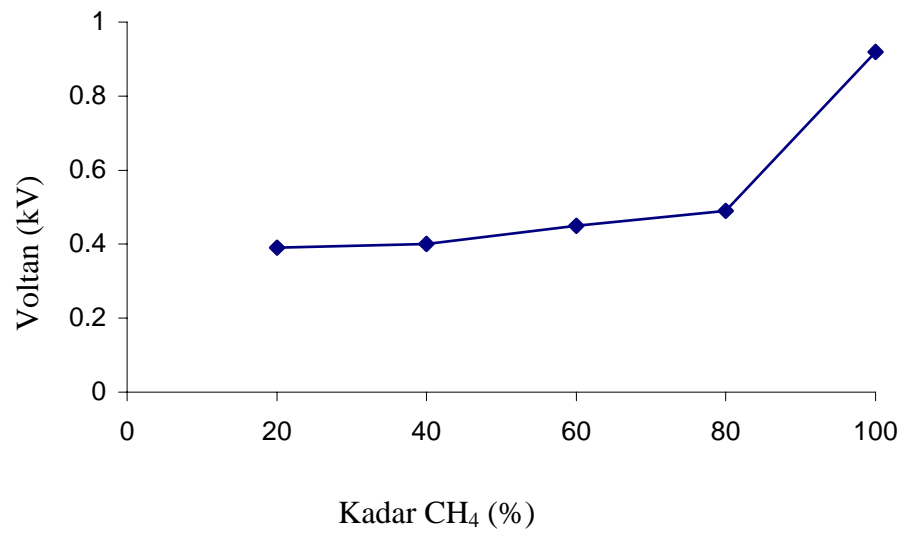
Kesan kadar gas  $\text{CH}_4$  terhadap gas Ar ditunjukkan pada Rajah 3.29. Dapat dilihat daripada rajah tersebut bahawa pertambahan  $\text{CH}_4$  daripada 20 – 80 %, boleh menyebabkan voltan operasi meningkat dengan perlahan. Namun untuk kadar  $\text{CH}_4 > 80$  % voltan operasi akan meningkat secara mendadak. Pertambahan kadar gas  $\text{CH}_4$  pula akan meningkatkan arus operasi plasma seperti ditunjukkan pada Rajah 3.30.



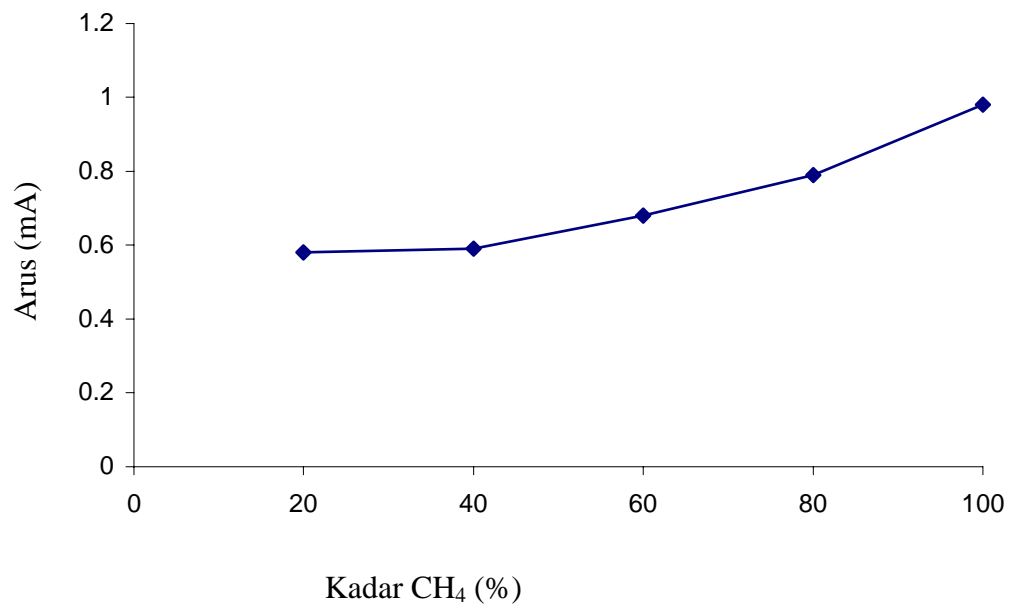
Rajah 3.27: Kesan jarak elektrod terhadap voltan plasma campuran 2 sccm  $\text{CH}_4$  + 3 sccm Ar pada tekanan 0.06, 0.1 dan 0.4 torr



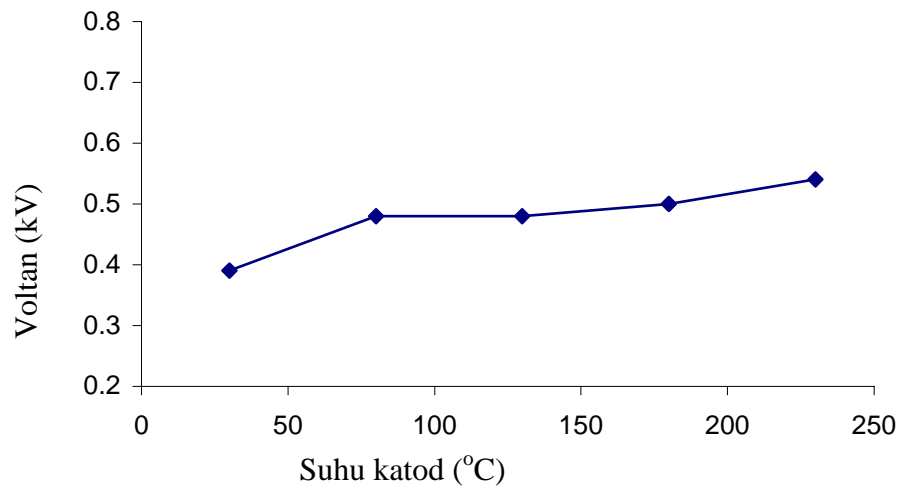
Rajah 3.28: Kesan jarak elektrod terhadap arus plasma campuran 2 sccm  $\text{CH}_4$  + 3 sccm Ar pada tekanan 0.06, 0.1 dan 0.4 torr.



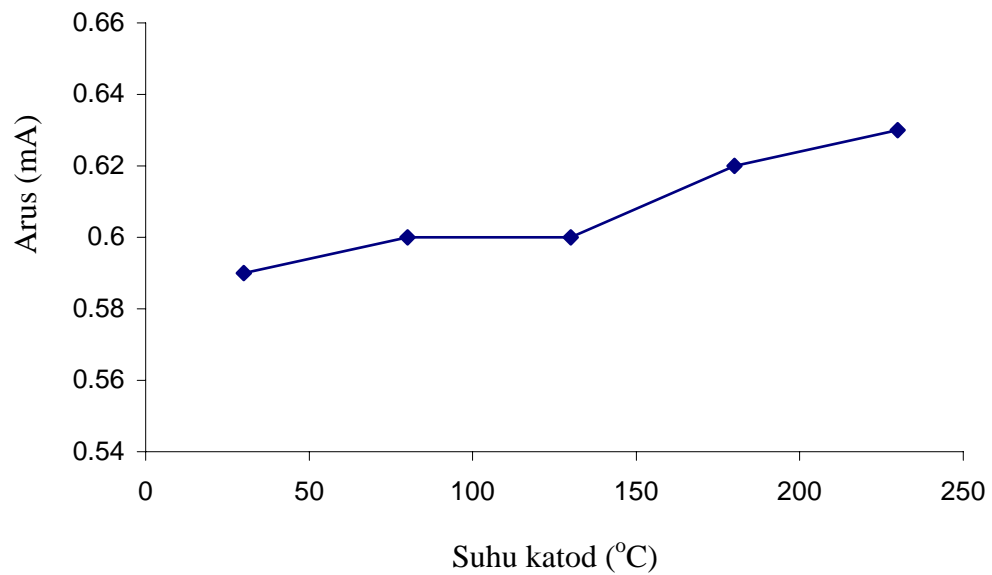
Rajah 3.29: Kesan kadar metana terhadap voltan operasi plasma.



Rajah 3.30: Kesan kadar metana terhadap arus operasi plasma



Rajah 3.31: Kesan suhu katod terhadap voltan operasi plasma



Rajah 3.32: Kesan suhu katod terhadap arus operasi plasma

Pengaruh suhu katod (substrat) terhadap voltan dan arus operasi ditunjukkan pada Rajah 3.31 dan Rajah 3.32. Kedua-dua rajah tersebut memperlihatkan bahawa voltan dan arus operasi plasma akan bertambah secara perlahan apabila suhu dinaikkan. Kenaikan suhu akan menambah tenaga kinetik zarah seperti elektron dan meningkatkan pula ketumpatan arus di dalam plasma. Akibatnya voltan operasi plasma juga meningkat.

Daripada eksperimen yang dijalankan, jelas bahawa voltan dan arus operasi bergantung kepada tekanan kebuk, jenis gas, kadar aliran gas (lemah), jarak elektrod, kadar gas CH<sub>4</sub> terhadap gas Ar dan suhu substrat. Secara amnya, hasil eksperimen yang dijalankan adalah sesuai dengan kajian Sarangi, *et.al* (2000a) pada sistem alur atom laju medan pelana (saddle field fast atom beam).

Menurut Sarangi, *et.al* (2000a), kawasan dengan voltan rendah ( $\sim 0.5$  kV) dan tekanan tinggi ( $\sim 10^{-1}$  torr) adalah kawasan *mod nyahcas*, manakala tepat di bawah tekanan kawasan nyahcas berlaku *mod peralihan*. Pada mod peralihan, laluan bebas elektron meningkat sehingga berperanan pada kecekapan pengionan yang lebih tinggi. Dalam kajian ini, didapati bahawa mod peralihan wujud pada tekanan lebih kecil daripada 0.1 torr. Pada tekanan tersebut kadar pengionan lebih tinggi, sehingga ketumpatan arus menjadi tinggi. Akibatnya, voltan operasi menjadi tinggi pula. Voltan operasi yang tinggi akan menghasilkan ion bertenaga tinggi (Sarangi, *et.al* 2000). Manage (1998) telah melakukan pengukuran tenaga ion purata sebagai fungsi arus plasma dengan menggunakan spektrometer jisim. Telah diperolehi bahawa peningkatan arus plasma akan meningkatkan tenaga purata ion. Walau bagaimanapun dalam kes ini tidak diperolehi mod ayunan (Sarangi, *et.al* 2000), iaitu yang berlaku pada tekanan kurang daripada  $\sim 10^{-2}$  torr. Dalam kes ini laluan bebas ayunan dan kecekapan pengionan adalah tinggi sehingga berperanan pada peningkatan arus plasma.





## **BAB IV**

### **KAEDAH PENYEDIAAN DAN PENCIRIAN FILEM TIPIS KARBON AMORFUS TERHIDROGEN (a-C:H)**

#### **4.1 Pengenalan**

Perkembangan proses penyediaan filem tipis memerlukan pemahaman yang menyeluruh daripada mekanisme fizik dan kimia yang terlibat semasa pemendapan. Oleh itu bagi menguji sistem pemendapan yang telah direkabentuk dan dibina diperlukan pencirian ke atas sifat filem yang dihasilkan. Dalam kajian ini akan dilakukan pencirian ke atas struktur dan sifat fotopendarcahaya filem a-C:H yang terhasil. Daripada kajian itu diharapkan diperolehi maklumat yang boleh memberikan penerangan bagi pemahaman mekanisme fizik dan kimia yang terlibat semasa pertumbuhan filem a-C:H.

Bab ini akan membincangkan kaedah eksperimen secara terperinci. Perbincangan meliputi penyediaan substrat dan sampel, pencirian struktur dan sifat fotopendarcahaya filem a-C:H. Struktur filem a-C:H yang terhasil akan dikaji dengan menggunakan spektroskopi inframerah, spektroskopi Raman, mikroskop elektron pengimbasan (SEM) dan analisis pembelauan sinar-X. Pencirian ke atas sifat fotopendarcahaya dilakukan dengan spektroskopi pendarcahaya.

## 4.2 Penyediaan Substat

Dalam eksperimen telah digunakan kaca corning sebagai substrat. Kebersihan substrat memainkan peranan yang penting di dalam kajian filem tipis (Karim Deraman, 1997). Substrat yang tidak bersih dapat mengurangkan kebolehekatan filem di atas permukaan substrat. Faktor tersebut akan mempengaruhi sifat struktur filem. Oleh itu dalam eksperimen dilakukan pencucian substrat dengan beberapa langkah berikut (Sagnes, 1998):

- (1) Substrat dicuci dengan pembersih ultrasonik di dalam trikloroetilen selama 20 minit dan dibilas dengan air ternyahion selama 2 minit.
- (2) Substrat dicuci dengan pembersih ultrasonik di dalam aseton selama 20 minit kemudian dibilas dengan air ternyahion selama 2 minit.
- (3) Substrat dicuci dengan pembersih ultrasonik di dalam metanol selama 20 minit kemudian dibilas dengan air ternyahion selama 2 minit
- (4) Substrat dikeringkan dengan pengering udara sebelum dimasukkan ke dalam kebuk reaktor.

## 4.3 Penyediaan Sampel

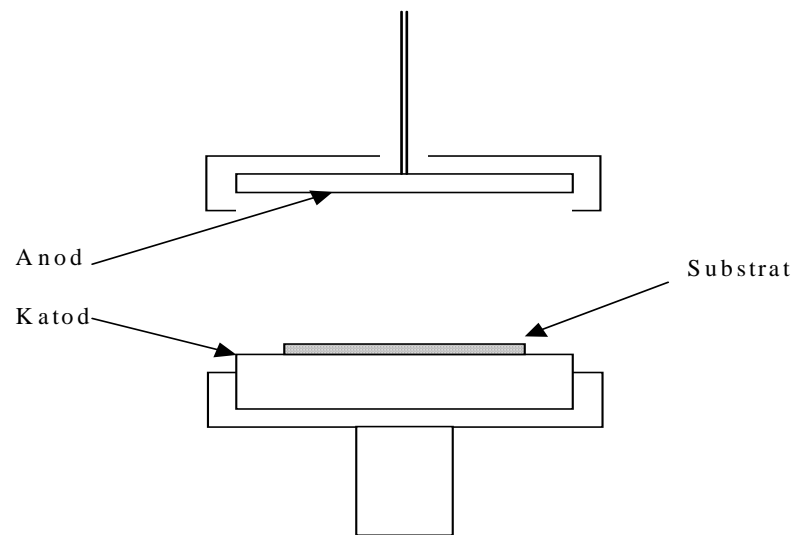
Untuk menyediakan sampel, substrat yang telah bersih diletakkan di atas meja substrat (katod) di dalam kebuk reaktor dengan jarak terhadap anod boleh dilaraskan dengan menggunakan laluan suapan bergerak linear seperti ditunjukkan pada Rajah 4.1. Seluruh sampel disediakan selama 4 jam. Sebelum pemendapan, substrat dicuci dengan plasma argon dengan langkah-langkah berikut:

- (1) Kebuk reaktor divakumkan hingga  $\sim 2 \times 10^{-2}$  torr
- (2) Gas argon (3 sccm) dialirkan ke dalam kebuk reaktor
- (3) Tekanan kebuk dikekalkan pada 0.1 torr dengan menggunakan injap pembolehubah.

- (4) Penjana kuasa DC dibuka pada voltan 1.5 kV sehingga terbentuk plasma Ar
- (5) Setelah lebih kurang 10 minit, penjana kuasa DC ditutup
- (6) Aliran gas Ar ditutup dan kebuk reaktor divakumkan semula.

Setelah pencucian dengan plasma Ar selesai, proses pemendapan filem dimulakan. Langkah-langkah pemendapan adalah sebagai berikut:

- (1) Kebuk reaktor divakumkan hingga  $\sim 2 \times 10^{-2}$  torr
- (2) Gas sumber ( $\text{CH}_4$  atau  $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ ) dengan kadar yang dikehendaki dialirkan ke dalam kebuk reaktor.
- (3) Tekanan kebuk dikekalkan pada tekanan tertentu (julat tekanan operasi diterangkan pada Bab 5)
- (4) Penjana DC dibuka pada voltan 1.5 kV sehingga terbentuk plasma
- (5) Setelah 4 jam, penjana DC ditutup
- (6) Aliran gas sumber ditutup dan kebuk divakumkan semula untuk membersihkan sisa gas di dalam kebuk.
- (7) Setelah tekanan kebuk  $\sim 2 \times 10^{-2}$  torr, pam vakum dan injap pemencilan ditutup.
- (8) Gas nitrogen dialirkan ke dalam kebuk reaktor hingga tekanan kebuk sama dengan tekanan atmosfera.
- (9) Sampel boleh diambil melalui pintu capaian.



Rajah 4.1: Substrat diletakkan di atas katod

## 4.4 Pencirian Sampel

### 4.4.1 Sistem 2000R NIR FT-IR

Sistem 2000R NIR FT-Raman (Perkin Elmer) adalah spektrometer yang boleh digunakan bagi analisis kedua-dua spektrum inframerah dan spektrum Raman. Spektrometer tersebut dilengkapi dengan program perisian *Spectra* versi 3.02.01-200 yang dibekalkan oleh Syarikat Perkin Elmer dan dapat digunakan bagi sampel berupa film (Perkin Elmer, 1996). Rajah 4.2 menunjukkan gambarfoto spektrometer yang digunakan. Dalam sistem tersebut digunakan spektrometer *Spectrum GX FT-IR* dan *Spectrum GX Raman*.

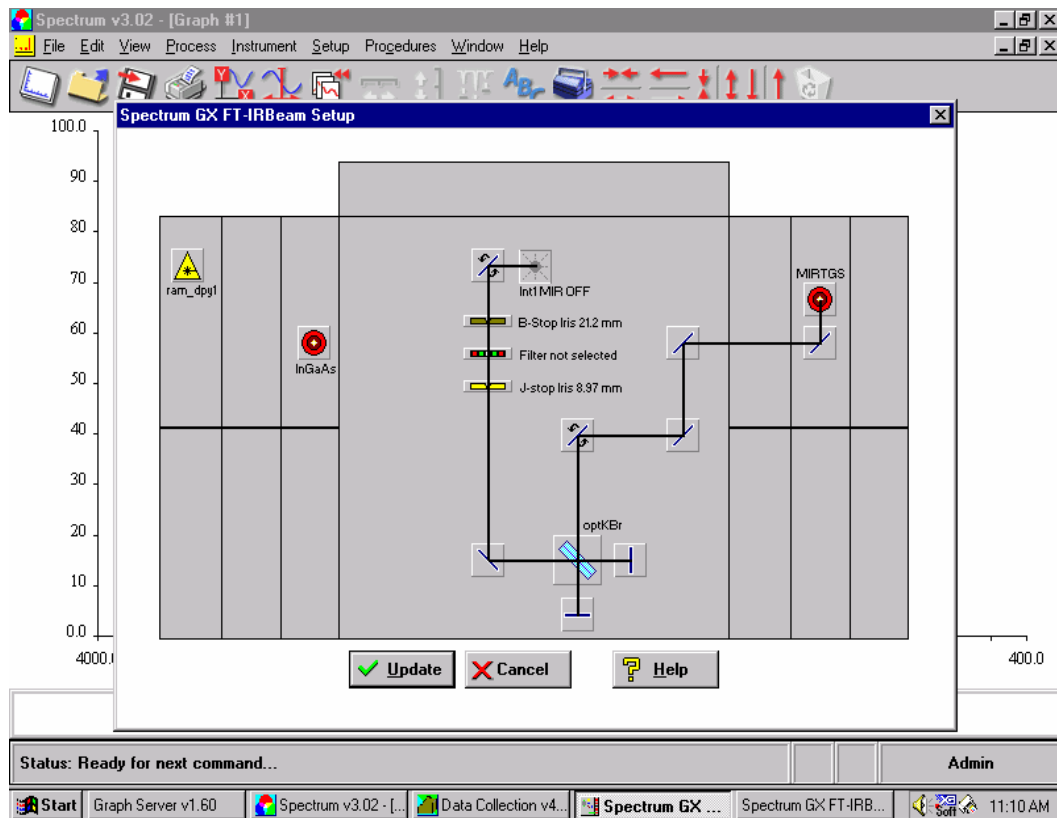
Spektrometer inframerah pada sistem tersebut adalah menggunakan prinsip interferometer Michelson (Perkin Elmer, 2000a). Pada spektrometer tersebut digunakan sumber tungsten halogen dengan sampul kuarza yang boleh menghasilkan gelombang hampir inframerah dengan pengesan InSb. Spektrum diperolehi daripada interferogram dengan pentransformasian Fourier (Fourier Transformation).



Rajah 4.2: Gambarfoto spektrometer 2000R NIR FT-Raman

Pada spektrometer Raman digunakan *Spectrum GX Raman* yang menggunakan Diyod Klas IV dengan pam Nd:YAG yang menghasilkan gelombang laser hampir inframerah, dengan pengesan InGaAs (Perkin Elmer, 1998). Pengesan InGaAs adalah pengesan yang peka pada gelombang hampir inframerah dan boleh digunakan pada suhu bilik atau suhu nitrogen cecair (77K).

Spektromoter inframerah atau Raman boleh digunakan dengan memilih alur laluan di dalam menu program komputer seperti pada Rajah 4.3.



Rajah 4.3: Alur laluan bagi spektrometer Raman (kiri) dan spektrometer inframerah (kanan)

#### 4.4.1.1. Spektrum Inframerah

Pelbagai teknik telah digunakan untuk menentukan komposisi dan ikatan dalam film amorfus. Di antara teknik yang paling banyak digunakan adalah spektroskopi inframerah (Szurmak, 1998). Maklumat paling sederhana yang boleh diperolehi daripada penyelidikan spektroskopi dalam kawasan inframerah adalah spektrum serapan sampel yang dikesan pada frekuensi tertentu (yang disebabkan oleh getaran ikatan) dan kandungan spesies atom boleh dikenalpasti. Ianya merupakan asas analisis kualitatif spektrum inframerah. Walau bagaimanapun, analisis kuantitatif boleh juga dijalankan (Szurmak, 1998).



Analisis spektroskopi boleh menghasilkan data kualitatif mengenai kewujudan atau ketiadaan elemen, kiraan kuantitatif elemen atau ketumpatan jenis ikatan, dan rosaknya ikatan (Szurmak, 1998). Untuk menyelidiki struktur ikatan sampel dalam kajian ini telah digunakan spektrometer *Spectrum GX FT-IR* daripada Sistem 2000R NIR FT-Raman (Perkin Elmer). Seluruh sampel diimbis sebanyak 100 kali ganda pada suhu bilik dengan menggunakan resolusi  $4\text{ cm}^{-1}$  pada frekuensi dalam julat  $2700 - 3200\text{ cm}^{-1}$ . Pelet KBr digunakan sebagai sampel latar belakang. Spektrum inframerah sampel yang terhasil telah dinisbahkan dengan spektrum inframerah KBr. Spektrum inframerah sampel diperolehi apabila spektrum inframerah sampel bersama substrat ditolak dengan spektrum substrat.

#### 4.4.1.2 Spektrum Raman

Untuk menyelidiki wujudnya puncak-puncak ketakaturan (*D*) dan puncak grafit (*G*) daripada sampel yang terhasil dalam kajian ini telah digunakan spektrometer GX Raman daripada Sistem 2000R NIR FT-Raman (Perkin Elmer). Spektroskopi Raman merupakan teknik tanpa musnah yang boleh mengesan spesies organik atau tak organik dan mengukur kehabluran pepejal (Schroder, 1990). Ianya boleh digunakan untuk mengenal pasti komposisi dan struktur sampel (Chamberlain, 1995). Teknik analisis Raman adalah merupakan satu teknik tanpa musnah (Schroder, 1990).

Kesan Raman telah dijumpai pada tahun 1928 oleh CV Raman, sehingga beliau mendapatkan anugerah Nobel pada tahun 1930 (Chamberlain, 1995). Secara asasnya kesan Raman merupakan serakan cahaya tak kenyal. Medan elektrik daripada cahaya datang bertindakbalas dengan satu kumpulan pengayun harmonik (molekul dwiatom) dalam sampel, menyebarkan elektron daripada nukleus dan mempertingkatkan momen dwikutub.

Apabila cahaya diserakkan daripada permukaan sampel, selain diperolehi cahaya terserak bagi yang mengandungi panjang gelombang yang datang di atas sampel (serakan Raleigh) tetapi juga diperolehi cahaya dengan panjang gelombang yang berbeza dengan keamatan yang rendah yang menunjukkan tindakbalas cahaya yang datang dengan bahan. Tindakbalas cahaya datang dengan fonon optik dipanggil serakan Raman, manakala tindakbalas dengan fonon akustik menghasilkan serakan Brillouin (Scroder, 1990). Secara sederhana mekanisme serakan Raman boleh digambarkan sebagai tindakbalas antara kuantum cahaya dan molekul sepertimana halnya satu perlanggaran yang mematuhi hukum keabadian tenaga (Kitajima, 1997).

Serakan Raman telah digunakan secara meluas bagi penyelidikan struktur tak teratur sama ada mikrohابلر atau nanohابلر, aloi atau sebatian, oksida campuran, semikonduktor terdop-bendasing dan hablur terimplantasi-ion (Kitajima, 1997). Menurut Kitajima (1997), spektrum Raman boleh menyediakan pelbagai maklumat penting sepertimana saiz mikrohابلر atau kluster, ketumpatan kecacatan, terikan atau tegasan, profail kerosakkan, identiti bendasing dan keadaan kimia. Spektroskopi Raman merupakan jalan terbaik untuk memperolehi struktur ikatan karbon serupa intan (Robertson, 2002a).

Dalam eksperimen yang dilakukan, sampel dicerap pada suhu bilik dalam julat frekuensi  $1250 - 1700 \text{ cm}^{-1}$  dengan resolusi  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Sampel diimbis sebanyak 100 kali ganda dengan kuasa laser 650 mWatt. Spektrum anjakan Raman filem tipis diperolehi apabila spektrum sampel filem tipis bersama substrat ditolak dengan spektrum substrat.

#### **4.4.2 Mikroskop Elektron Pengimbasan (SEM)**

Dalam kajian ini, kaedah SEM digunakan bagi tujuan mencerap morfologi permukaan filem a-C:H dengan pembesaran 20,000 kali ganda. Peralatan yang digunakan adalah peralatan SEM model Philips XL. Mikroskop elektron pengimbasan

(SEM) adalah serupa pada mikroskop cahaya, namun menggunakan elektron sebagai pengganti cahaya (Schroder, 1990). Mikroskop ini mempunyai dua kebaikan, iaitu pembesaran yang lebih tinggi dan kedalaman medan yang lebih besar. Pembesaran yang lebih tinggi terhasil disebabkan panjang gelombang elektron lebih kecil berbanding panjang gelombang foton. Pembesaran hingga 100,000 kali ganda atau lebih dapat dilakukan dengan SEM (Schroder, 1990). Teknik SEM menyediakan pengukuran dengan skala resolusi mikron sehingga dapat mengenal pasti kecacatan mikrostruktur dan nilai tempatan sifat fizik (Holt, 1991).

#### **4.4.3 Pembelauan Sinar-X (XRD)**

Struktur sampel diselidiki dengan menggunakan peralatan belauan sinar-X. Kaedah pembelauan sinar-X juga merupakan satu teknik tanpa musnah (Lu, *et.al*, 2001). Satu bahan ditakrifkan mempunyai struktur amorfus apabila corak belauannya terdiri daripada cincin yang lebih kabur berbanding dengan cincin atau titik Bragg yang tajam yang mencirikan pepejal polihablur atau hablur tunggal (Brodsky, 1985). Untuk uji kaji ini, digunakan peralatan XRD – 6000 3 kW Shimadzu dengan panjang gelombang ( $\lambda$ ) sinaran monokromatik  $\text{CuK}\alpha$  0.15405981 nm dan dilengkapi dengan program perisian *JCPDS release 2001*. Sampel di atas substrat kaca korning akan ditentusahkan strukturnya.

#### **4.4.4 Fotopendarcahaya**

Dalam kajian, filem tipis yang telah disediakan akan diselidiki sama ada berpotensi menghasilkan fotopendarcahaya atau tidak dengan menggunakan spektrometer fotopendarcahaya Perkin Elmer LS 55. Dalam kaedah fotopendarcahaya, sampel diuja dengan sumber cahaya (biasanya laser) dengan  $h\nu > E_g$ , sehingga

menghasilkan pasangan elektron-lohong yang boleh bergabung semula (Schroder, 1990). Dalam kes ini, foton dipancarkan bagi penggabungan semula menyinar. Bagi proses tak menyinar, foton tak dipancarkan.

Spektrometer fotopendarcahaya Perkin Elmer LS 55 yang digunakan dalam kajian ini dilengkapi dengan program perisian FL Winlab yang dibekalkan oleh Syarikat Perkin Elmer (Rajah 4.4). Sumber pengujaaan adalah tiub kilat xenon yang menghasilkan denyut tempoh pendek daripada sinaran dalam jangkauan spektrum radas tersebut (Perkin Elmer, 2000b). Tenaga daripada sumber difokuskan dengan cermin elipsoid dan dipantulkan oleh cermin toroid ke atas celah masuk monokromator penguja.



Rajah 4.4: Gambarfoto spektrometer fotopendarcahaya Perkin Elmer LS 55

## **BAB V**

### **HASIL DAN PERBINCANGAN**

#### **5.1 Pengenalan**

Bab ini menerangkan hasil eksperimen yang telah dijalankan. Perbincangan merangkumi pencirian ke atas struktur dan fotopendarcahaya filem a-C:H yang terhasil. Kemungkinan mekanisme pemendapan dan hubungannya dengan hasil pencirian filem juga dibincangkan dalam bab ini.

#### **5.2 Struktur**

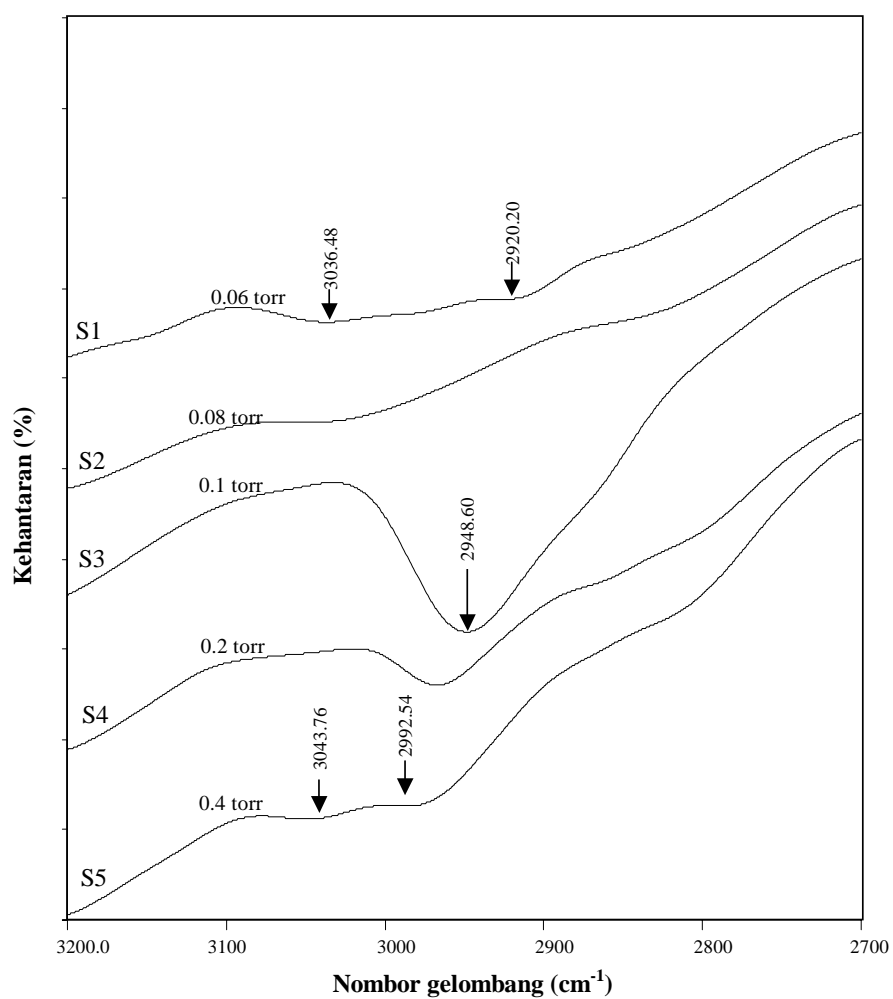
##### **5.2.1 Spektrum Inframerah**

Struktur ikatan hibrid dalam karbon dan ikatan C-H filem yang ditumbuhkan telah dicerap dengan spektrometer inframerah untuk pelbagai keadaan pemendapan. Jadual 5.1 menunjukkan senarai sampel yang disediakan dengan 2 sccm CH<sub>4</sub> + 3 sccm Ar pada jarak elektrod 2.0 cm dan suhu 30 °C untuk pelbagai tekanan pemendapan.

Jadual 5.1: Senarai sampel yang disediakan dengan 2 sccm CH<sub>4</sub> + 3 sccm Ar, jarak elektrod 2.0 cm, suhu pemendapan 30 °C untuk pelbagai tekanan pemedapan

Sampel	Tekanan (torr)	Voltan operasi (kV)	Arus operasi (mA)
S1	0.06	0.98	0.83
S2	0.08	0.52	0.70
S3	0.1	0.46	0.62
S4	0.2	0.45	0.59
S5	0.4	0.44	0.58

Rajah 5.1 menunjukkan pengaruh tekanan pemendapan ke atas spektrum inframerah bagi sampel yang disenaraikan pada Jadual 5.1 dalam julat 2700 – 3200 cm<sup>-1</sup>. Daripada rajah tersebut didapati bahawa sampel yang ditumbuhkan pada tekanan 0.1 torr mempunyai serapan inframerah yang tajam berhampiran dengan ~ 2950 cm<sup>-1</sup>. Puncak tersebut kemungkinan berasal daripada superposisi puncak-puncak serapan 2955 cm<sup>-1</sup> (sp<sup>3</sup> CH<sub>3</sub> tak simetri), 2920 cm<sup>-1</sup> (sp<sup>3</sup> CH<sub>2</sub> tak simetri dan sp<sup>3</sup> CH), 2885 cm<sup>-1</sup> yang lemah (sp<sup>3</sup> CH<sub>3</sub> tak simetri) dan 2990 – 3000 cm<sup>-1</sup> (sp<sup>2</sup> CH aromatik) (Robertson, 2002). Keamatan serapan akan meningkat apabila tekanan ditambahkan daripada 0.06 hingga 0.1 torr dan berkurangan apabila tekanan dinaikkan daripada 0.1 hingga 0.4 torr. Keadaan tersebut sesuai dengan hasil kajian Rusli *et.al* (1996). Berkurangnya keamatan serapan pada jalur tersebut bererti kandungan hydrogen berkurangnya dalam filem. Grill (2001) telah menunjukkan bahawa pengurangan tekanan pemendapan akan mengurangkan kandungan hidrogen pada a-C:H. Ini berhubungan dengan ion bertenaga tinggi yang melanggar substrat (Rusli, *et.al* 1996). Daripada Jadual 5.1 dapat dilihat bahawa pada tekanan < 0.1 torr voltan operasi plasma



Rajah 5.1: Spektrum inframerah sampel dalam julat  $2700 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  yang ditumbuhkan dengan  $2 \text{ sccm CH}_4 + 3 \text{ sccm Ar}$ , jarak elektrod  $2.0 \text{ cm}$ , suhu  $30^\circ\text{C}$  dan pada tekanan yang berbeza-beza

adalah tinggi, sehingga tenaga ion akan menjadi tinggi pula. Telah dipercayai bahawa hentaman atom pada tenaga rendah akan menghasilkan bentuk struktur tetrahedral  $sp^3$  manakala hentaman ion yang tinggi akan menghasilkan bentuk struktur ikatan  $sp^2$  (Gerstner dan Pailthorpe, 1995). Peningkatan tenaga hentaman semasa pertumbuhan filem akan memutuskan ikatan hidrogen yang lemah daripada filem (Sarangi, *et.al* 2000). Peningkatan ikatan  $sp^3$  akan optimum ketika tekanan operasi 0.1 torr.

Serapan  $\sim 3035\text{ cm}^{-1}$  ( $sp^2\text{ CH}$ ) (Robertson, 2002) yang lemah wujud pada sampel yang disediakan pada tekanan 0.06 torr, 0.08 torr dan 0.4 torr. Pada sampel yang disediakan pada tekanan 0.1 – 0.4 torr menunjukkan beranjaknya puncak serapan daripada  $\sim 2948.60\text{ cm}^{-1}$  hingga  $\sim 2990\text{ cm}^{-1}$  ( $sp^2\text{ CH}$ ). Ini menunjukkan bahawa sama ada tekanan diturunkan daripada 0.1 hingga 0.06 torr atau tekanan ditambah daripada 0.1 hingga 0.4 torr akan menyebabkan penggrafitan pada filem. Daripada Jadual 5.1 dapat dilihat bahawa pada tekanan  $> 0.1$  torr, peningkatan tekanan menyebabkan pengurangan voltan operasi plasma, sehingga tenaga ion menjadi rendah.

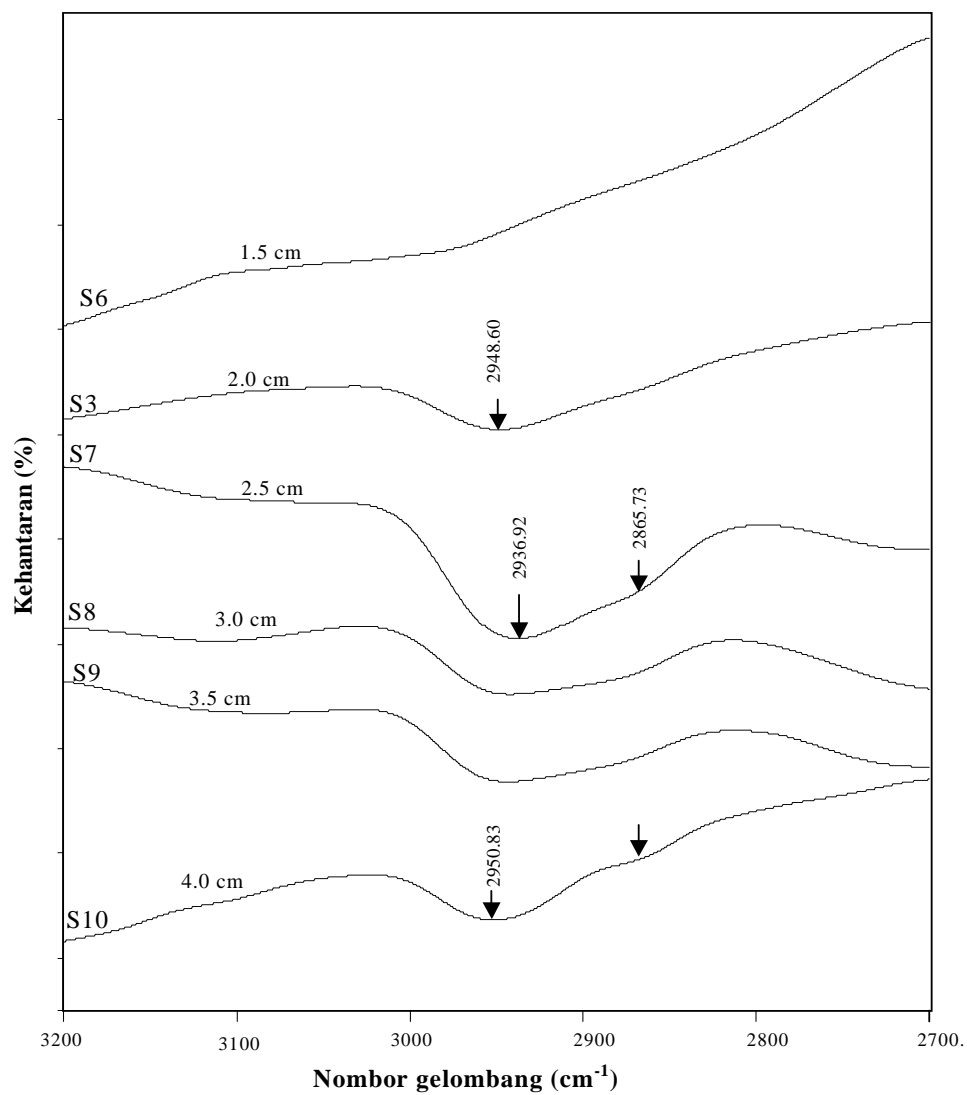
Pada Jadual 5.2 ditunjukkan senarai sampel yang disediakan dengan 2 sccm  $\text{CH}_4 + 3$  sccm Ar, pada tekanan 0.1 torr dan suhu  $30^\circ\text{C}$  untuk jarak elektrod yang berbeza-beza. Pengaruh jarak elektrod ke atas spektrum inframerah filem pada Jadual 5.2 ditunjukkan pada Rajah 5.2. Daripada Rajah 5.2 diperolehi bahawa serapan yang tajam pada  $\sim 2936\text{ cm}^{-1}$  dihasilkan daripada sampel yang ditumbuhkan pada jarak elektrod 2.5 cm. Serupa dengan filem yang disediakan pada jarak elektrod 2.0 cm, serapan yang tinggi pada  $\sim 2950\text{ cm}^{-1}$  merupakan gabungan daripada pelbagai ragam getaran  $sp^3\text{ CH}_3$  tak simetri,  $sp^3\text{ CH}_2$  tak simetri dan  $sp^3\text{ CH}$ ,  $sp^3\text{ CH}_3$  tak simetri dan  $sp^2\text{ CH}$  aromatik (Robertson, 2002a). Apabila jarak elektrod ditambahkan daripada 1.5 hingga 2.5 cm serapan pada  $\sim 2936\text{ cm}^{-1}$  akan meningkat secara mendadak dan ragam getaran pada  $2975\text{ cm}^{-1}$  ( $sp^2\text{ CH}^2$ ) beranjak kepada  $\sim 2936\text{ cm}^{-1}$ . Ini bererti bahawa pengurangan jarak elektrod hingga 1.5 cm akan meningkatkan wujudnya struktur grafit. Hasil serupa telah dilaporkan oleh Mutsukura, *et.al* (1992) yang telah mengkaji



Jadual 5.2: Senarai sampel yang disediakan dengan 2 sccm CH<sub>4</sub> + 3 sccm Ar, tekanan 0.1 torr dan suhu 30 °C untuk jarak elektrod yang berbeza-beza.

Sampel	Jarak elektrod (cm)	Voltan operasi (kV)	Arus operasi (mA)
S6	1.5	0.98	0.75
S3	2.0	0.46	0.62
S7	2.5	0.40	0.59
S8	3.0	0.38	0.56
S9	3.5	0.37	0.55
S10	4.0	0.36	0.54

kesan jarak elektrod keatas spektrum inframerah filem a-C:H. Mereka telah memperoleh puncak serapan yang disebabkan oleh ikatan hidrogen pada 2960 (sp<sup>3</sup> CH<sub>3</sub> tak simetri), 2930 (sp<sup>3</sup> CH<sub>2</sub> tak simetri dan CH), dan 2870 cm<sup>-1</sup> (sp<sup>3</sup> CH<sub>3</sub> simetri) yang semakin kuat apabila jarak elektrod ditambahkan.



Rajah 5.2: Spektrum inframerah filem yang disediakan dengan 2 sccm  $\text{CH}_4$  + 3 sccm Ar, tekanan 0.1 torr, suhu  $30^\circ\text{C}$  dan jarak elektrod yang berbeza-beza.

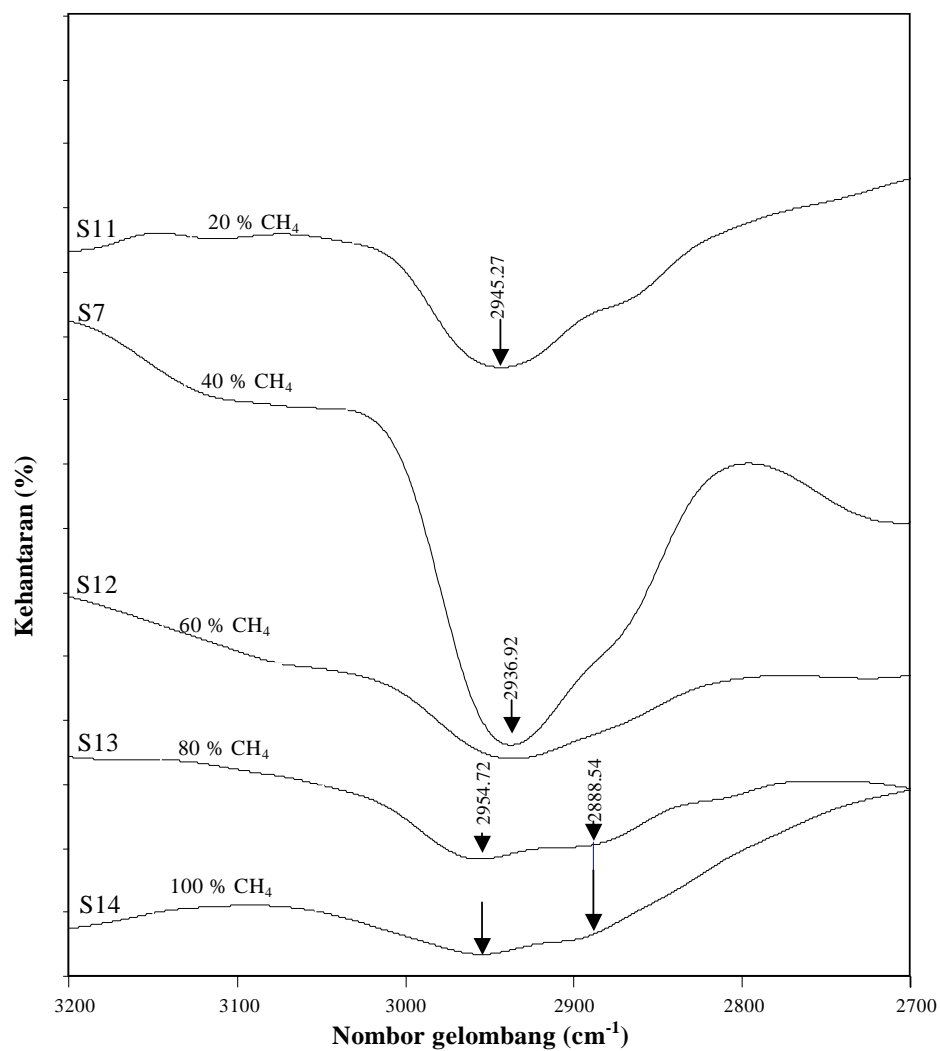
Pengurangan serapan juga terjadi apabila jarak elektrod ditambah daripada 2.5 hingga 4.0 cm. Sampel yang disediakan pada jarak elektrod 4.0 cm menunjukkan pengurangan ragam getaran ke dua-dua ikatan  $\text{sp}^3 \text{CH}_3$  tak simetri pada  $\sim 2950 \text{ cm}^{-1}$  dan ragam getaran ikatan  $\text{sp}^3 \text{CH}_3$  simetri pada  $2885 \text{ cm}^{-1}$ . Ini menunjukkan bahawa pada jarak elektrod 4.0 cm terjadi pengurangan kandungan ikatan  $\text{sp}^3 \text{CH}_3$ .

Jadual 5.3 menunjukkan senarai sampel yang dimendapkan pada tekanan 0.1 torr, jarak elektrod 2.5 cm dan suhu  $30^\circ\text{C}$  untuk kadar  $\text{CH}_4$  yang berbeza-beza. Rajah 5.3 menunjukkan kesan kadar  $\text{CH}_4$  dengan Ar ke atas spektrum inframerah Jadual 5.3. Dalam eksperimen digunakan  $\text{CH}_4$  dengan kadar: 20 % (1 sccm  $\text{CH}_4$  + 4 sccm Ar), 40 % (2 sccm  $\text{CH}_4$  + 3 sccm Ar), 60 % (3 sccm  $\text{CH}_4$  + 2 sccm), 80 % (4 sccm  $\text{CH}_4$  + 1 sccm Ar dan 100 % (5 sccm  $\text{CH}_4$ ). Daripada rajah tersebut dapat dilihat bahawa serapan optimum  $\sim 2936 \text{ cm}^{-1}$  terjadi pada filem yang disediakan dengan kadar 40 %. Serapan pada jalur tersebut akan berkurangan apabila kadar  $\text{CH}_4$  dikurangkan hingga 20 %. Demikian juga apabila kadar  $\text{CH}_4$  ditingkatkan hingga 100 %. Puncak serapan pada julat tersebut akan beranjak hingga  $\sim 2954 \text{ cm}^{-1}$ . Ini menunjukkan bahawa pada filem yang disediakan dengan 100 %  $\text{CH}_4$  mempunyai ikatan  $\text{sp}^3 \text{CH}_3$  tak simetri yang lebih menonjol berbanding dengan ikatan  $\text{sp}^3 \text{CH}_3$  simetri. Pengurangan amplitud serapan inframerah pada filem yang disediakan dengan 100 %  $\text{CH}_4$  boleh berlaku disebabkan pemendapan terjadi pada voltan plasma yang tinggi. Menurut Chang, *et.al* (2002) penambahan Ar secara cekap boleh meningkatkan kadar pengionan reaktan di dalam plasma. Namun demikian, plasma argon mempunyai peranan yang menyerupai penyinaran alur ion (ion beam irradiation) Ar. Penggunaan penyinaran alur ion Ar boleh mengubah struktur ikatan serupa intan menjadi ikatan serupa grafit (Sarangi, *et.al* 2000b). Hentaman ion  $\text{Ar}^+$  berperanan kepada percikan atom hidrogen pada permukaan (Tomasella, *et.al* 2001). Kes ini berlaku pada kadar gas argon  $> 60 \%$ .

Jadual 5.3: Senarai sampel yang disediakan pada tekanan 0.1 torr, jarak elektrod 2.5 cm, suhu 30 °C untuk kadar CH<sub>4</sub> (dalam argon) yang berbeza-beza.

Sampel	Kadar CH <sub>4</sub> (%)	Voltan operasi (kV)	Arus operasi (mA)
S11	20	0.38	0.58
S7	40	0.40	0.59
S12	60	0.45	0.68
S13	80	0.49	0.79
S14	100	0.68	1.10

Jadual 5.4 menunjukkan senarai sampel yang disediakan dengan 2 sccm CH<sub>4</sub> + 3 sccm Ar, jarak elektrod 2.5 cm, tekanan 0.1 torr dan suhu yang berbeza-beza. Kesan suhu substrat ke atas spektrum inframerah filem pada Jadual 5.4 ditunjukkan pada Rajah 5.4. Daripada Rajah 5.4 dapat dilihat bahawa pada suhu 30 °C, serapan ~ 2936 cm<sup>-1</sup> menjadi lebih jelas dan lebih besar amplitudnya. Ianya disebabkan oleh kandungan hidrogen yang lebih tinggi dan meningkatnya unit aromatik tak tersempat- $\pi$  dalam filem yang terhasil (Xu, *et.al* 2000). Jalur serapan akan sedikit berkurangan apabila suhu substrat ditingkatkan hingga 130 °C dan berkurangan secara mendadak apabila suhu ditingkatkan kepada 180 °C dan 230 °C.



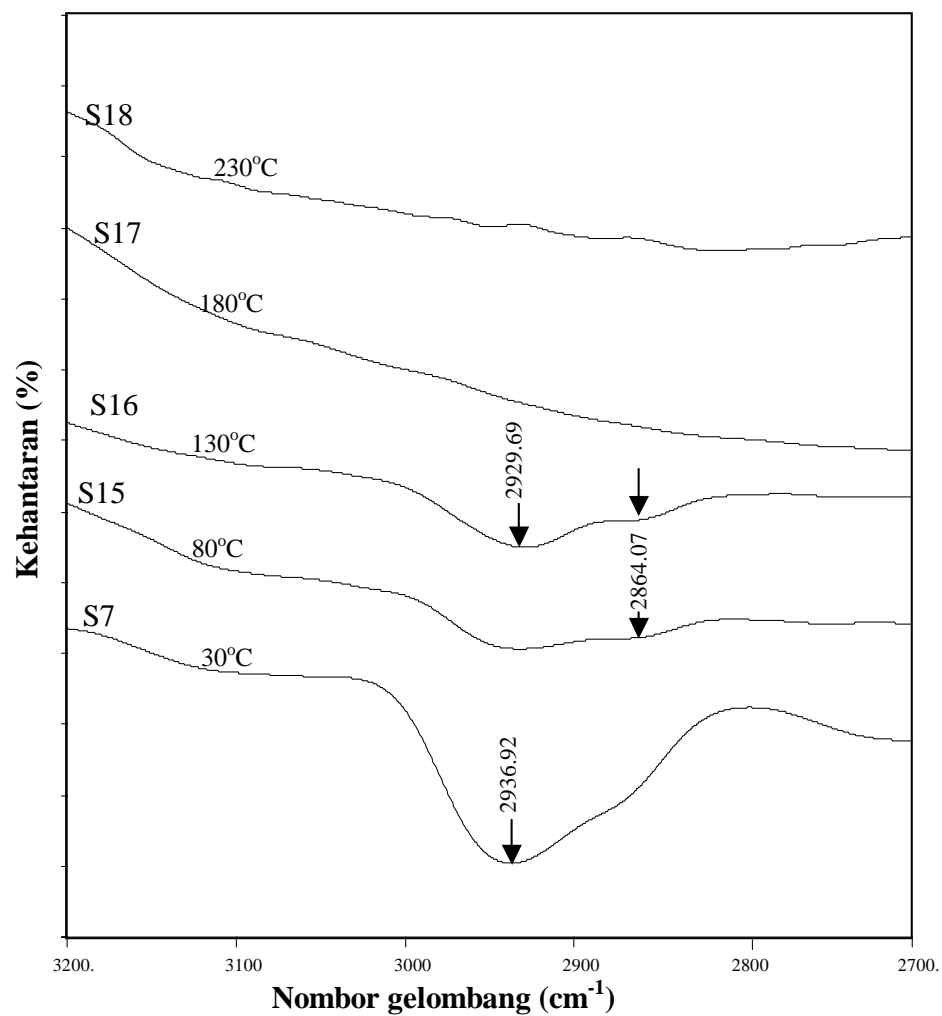
Rajah 5.3: Spektrum inframerah sampel yang disediakan pada jarak elektrod 2.5 cm, tekanan 0.1 torr, suhu 30°C dan kadar gas CH<sub>4</sub> yang berbeza-beza.

Jadual 5.4: Senarai sampel yang disediakan dengan 2 sccm CH<sub>4</sub> + 3 sccm Ar, jarak elektrod 2.5 cm, tekanan 0.1 torr dan suhu yang berbeza-beza

Sampel	Suhu (°C)	Voltan operasi (kV)	Arus operasi (mA)
S7	30	0.40	0.59
S15	80	0.48	0.60
S16	130	0.48	0.60
S17	180	0.50	0.62
S18	230	0.54	0.63

Pengurangan jalur serapan pada suhu tinggi adalah disebabkan oleh rosaknya ikatan  $sp^3$  (Gerstner dan Pailthorpe, 1995). Di samping rosaknya ikatan  $sp^3$ , pengurangan serapan pada jalur tersebut menunjukkan terjadinya pembebasan ikatan hidrogen. Ini serupa dengan yang berlaku pada filem a-Si:H, bahawa pemanasan boleh menyebabkan atom hidrogen dibebaskan sebagai H<sub>2</sub> (Street, 1991). Peningkatan suhu substrat akan membuat atom hidrogen terbebas daripada permukaan pertumbuhan dan unit aromatik dengan saiz lebih kecil boleh terkumpul untuk membentuk kluster yang lebih besar (Xu, *et.al* 2000).

Daripada seluruh spektrum inframerah yang diperolehi, dapat dilihat bahawa secara amnya filem yang ditumbuhkan dengan pelbagai keadaan pemendapan menunjukkan wujudnya getaran ikatan hibrid  $sp^2$  dan  $sp^3$  C-H<sub>n</sub>. Serapan paling kuat dalam julat frekuensi 2700 – 3000 cm<sup>-1</sup> diperolehi pada sampel S7 yang ditumbuhkan pada tekanan 0.1 torr, jarak elektrod 2.5 cm, 2 sccm CH<sub>4</sub> + 3 sccm Ar dan suhu 30 °C. Pada keadaan pemendapan tersebut, diperolehi bahawa sampel mempunyai amplitud yang lebih besar pada jalur ~ 2936 cm<sup>-1</sup>. Ianya terbit daripada kandungan hidrogen



Rajah 5.4: Spektrum inframerah sampel yang disediakan pada jarak elektrod 2.5 cm, 2 sccm CH<sub>4</sub> + 3 sccm Ar, tekanan 0.1 torr dan suhu yang berbeza-beza

yang yang lebih besar dalam filem (Xu, *et.al* 2000). Dengan demikian, filem pada keadaan pemendapan tersebut mempunyai kandungan hidrogen yang lebih tinggi berbanding filem yang disediakan dengan keadaan pemendapan yang lain. Filem dengan kandungan hidrogen yang tinggi akan menjadi lembut dan menyerupai polimer (Rusli, *et.al*,1996).

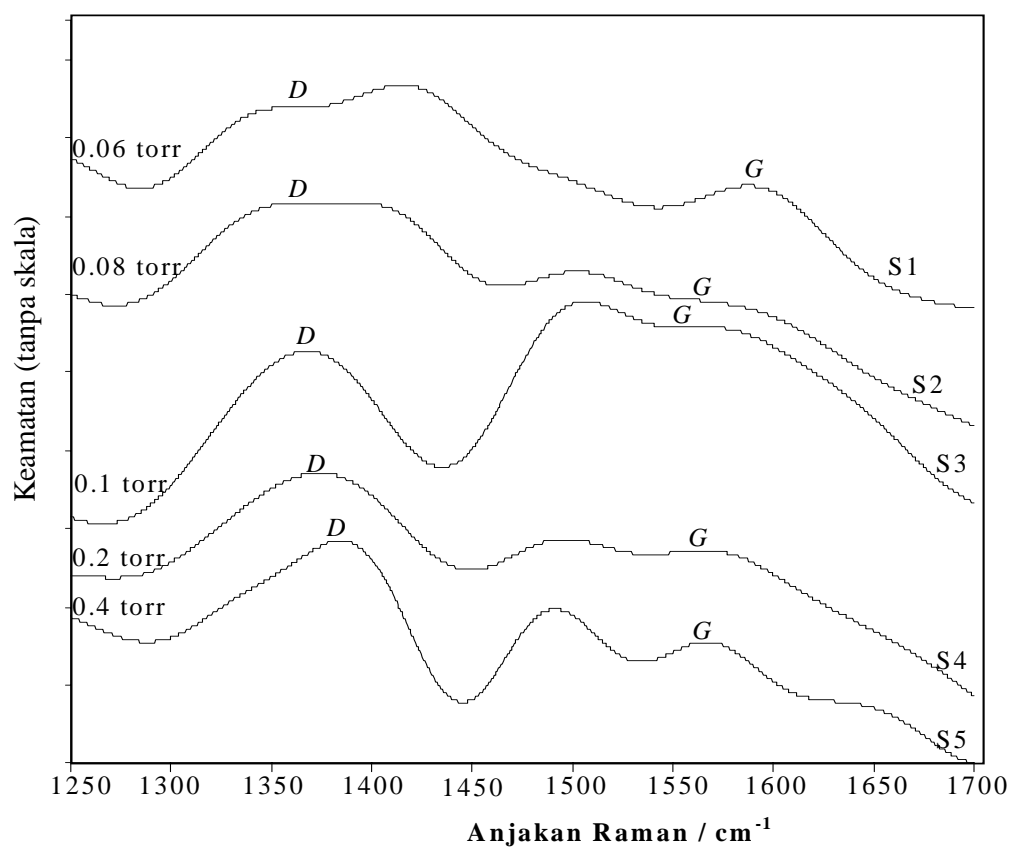
Daripada eksperimen dapat ditunjukkan pengaruh parameter pemendapan ke atas spektrum inframerah filem sebagai berikut:

- (1) Pada tekanan  $< 0.1$  torr, pengurangan tekanan akan mengurangkan serapan ikatan  $sp^3$   $CH_3$ . Pada tekanan  $> 0.1$  torr, pertambahan tekanan juga akan mengurangkan ikatan  $sp^3$   $CH_3$
- (2) Pada jarak elektrod  $< 2.5$  cm, pengurangan jarak elektrod akan mengurangkan serapan ikatan  $sp^3$   $CH_3$ . Pada jarak elektrod  $> 2.5$  cm, pertambahan jarak elektrod juga akan mengurangkan serapan ikatan  $sp^3$   $CH_3$ .
- (3) Pada kadar gas  $CH_4 < 40$  %, pengurangan kadar  $CH_4$  akan mengurangkan serapan ikatan  $sp^3$   $CH_3$ . Pada kadar gas  $CH_4 > 40$  %, pertambahan kadar  $CH_4$  juga akan mengurangkan serapan ikatan  $sp^3$   $CH_3$ .
- (4) Pada suhu substrat  $> 30$  °C serapan ikatan  $sp^3$   $CH_3$  cenderung berkurang.

### 5.2.2 Spektrum Raman

Rajah 5.5 menunjukkan spektrum Raman sampel yang ditumbuhkan pada suhu 30 °C, jarak elektrod 2.0 cm, 2 sccm  $CH_4$  + 3 sccm Ar dengan tekanan yang berbeza-beza (Jadual 5.1). Daripada rajah tersebut dapat dilihat bahawa masing-masing sampel menunjukkan wujudnya kedua-dua jalur grafit  $G$  ( $1559 - 1587$   $cm^{-1}$ ) dan jalur ketakteraturan  $D$  ( $1361 - 1381$   $cm^{-1}$ ). Puncak  $D$  wujud daripada ikatan  $sp^2$  cincin aromatik terkluster yang bergabung dalam filem a-C:H (Cho, *et.al* 2002). Puncak jalur  $G$  dan  $D$  untuk masing-masing sampel ditunjukkan pada Jadual 5.5. Pada tekanan





Rajah 5.5: Spektrum Raman sampel yang ditumbuhkan pada suhu 30 °C, jarak elektrod 2.0 cm, 2 sccm CH<sub>4</sub> + 3 sccm Ar dengan tekanan yang berbeza-beza.

Jadual 5.5: Puncak jalur  $G$  dan  $D$  untuk saput yang disediakan pada tekanan pemendapan yang berbeza-beza

Tekanan (torr)	Puncak jalur $G$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Puncak jalur $D$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_D/I_G$
0.06	1587	1361	1.5
0.08	1565	1365	1.6
0.1	1559	1368	0.9
0.2	1563	1374	1.6
0.4	1569	1383	2.7

$< 0.1$  torr dapat dilihat bahawa nisbah  $I_D/I_G$  akan bertambah apabila tekanan pemendapan dikurangkan.

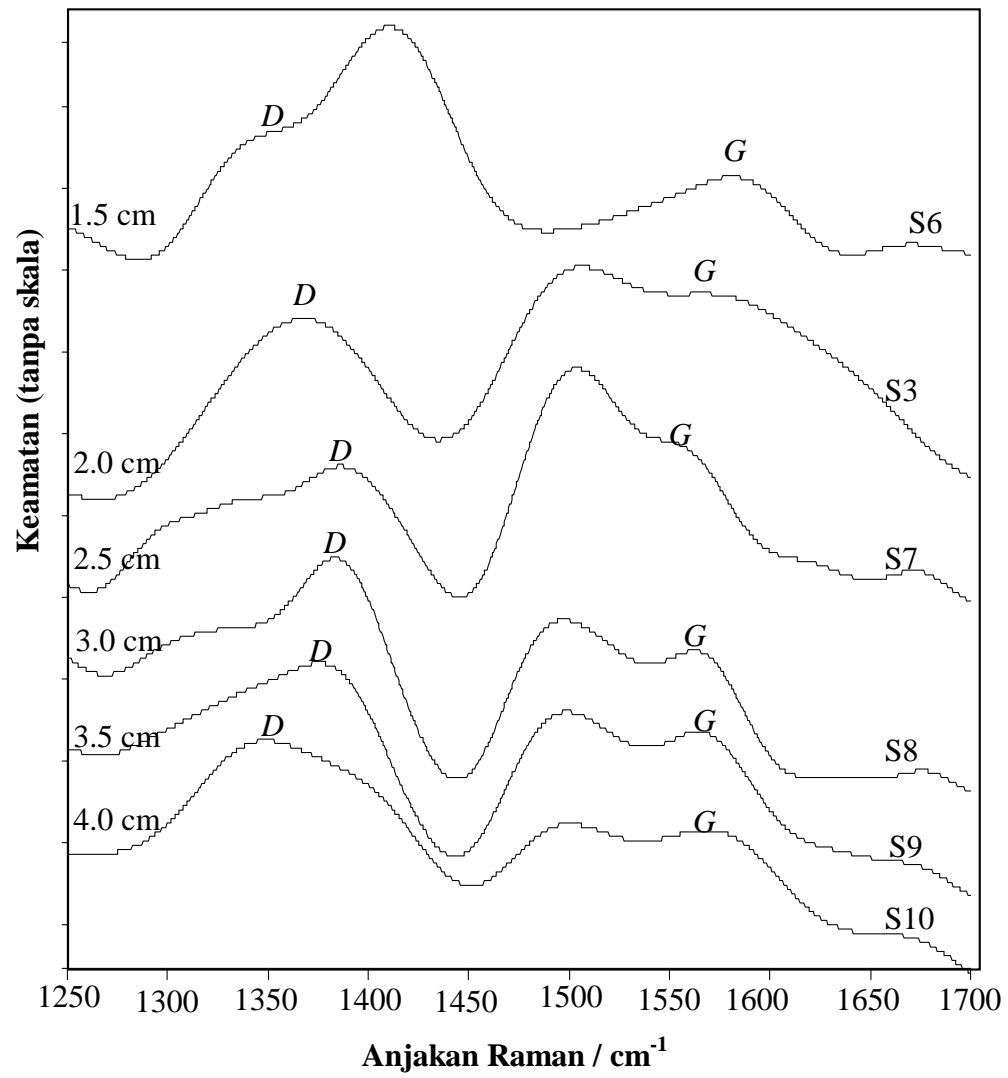
Secara amnya, peningkatan nisbah  $I_D/I_G$  dapat dipandang sama ada sebagai petunjuk ketakteraturan dalam a-C:H atau pengurangan nisbah kandungan ikatan  $\text{sp}^3$  terhadap ikatan  $\text{sp}^2$  (Cho, *et.al* 2002). Beranjaknya puncak  $G$  pada nombor gelombang yang lebih besar menunjukkan peningkatan kluster dalam filem (Robertson, 2002a). Peningkatan nisbah  $I_D/I_G$  dan kedudukan puncak  $G$  adalah akibat penggrafitan struktur filem (Zhang, *et.al* 2002).

Sampel yang disediakan pada tekanan 0.1 torr mempunyai nisbah keamatan  $I_D/I_G$  yang rendah berbanding dengan sampel yang lain yang menunjukkan kandungan ikatan  $\text{sp}^3$  yang optimum. Ini bersesuaian dengan serapan infra merah filem yang menunjukkan serapan yang tajam bagi ikatan  $\text{sp}^3$ . Filem yang ditumbuhkan pada tekanan 0.1 – 0.4 torr menunjukkan wujudnya puncak  $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ . Puncak tersebut kemungkinan berasal daripada rantai hidrokarbon (Umehara, *et.al* 2002) yang memberi

kesan kepada spektrum inframerah dan spektrum Raman sampel tersebut. Puncak  $\sim 1400 - 1414 \text{ cm}^{-1}$  pada sampel yang disediakan pada tekanan 0.08 dan 0.06 torr kemungkinan berasal daripada struktur nanohablur grafit (Bugaev, *et.al* 2000). Daripada Jadual 5.5 secara am dapat dilihat bahawa bagi tekanan  $< 0.1$  torr terjadi peningkatan nisbah keamatan  $I_D/I_G$  apabila tekanan pemendapan dikurangkan, namun bagi tekanan  $> 0.1$  torr terjadi juga peningkatan nisbah keamatan  $I_D/I_G$  apabila tekanan ditambahkan. Peningkatan nisbah keamatan  $I_D/I_G$  menunjukkan wujudnya penggrafitan pada sampel. Beranjaknya puncak  $G$  kepada nombor gelombang yang lebih tinggi pada filem yang disediakan pada tekanan rendah menunjukkan peningkatan saiz kluster  $\text{sp}^2$  pada filem.

Pengaruh jarak elektrod terhadap spektrum Raman filem yang disenaraikan pada Jadual 5.2 ditunjukkan pada Rajah 5.6. Dapat dilihat bahawa jalur grafit,  $G$  wujud dalam julat  $1550 - 1577 \text{ cm}^{-1}$ , manakala jalur ketakteraturan,  $D$  wujud dalam julat  $1341 - 1387 \text{ cm}^{-1}$ . Jadual 5.6 menunjukkan puncak kedua-dua jalur  $G$  dan  $D$  masing-masing untuk jarak elektrod yang berbeza-beza. Puncak  $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  yang kemungkinan berasal daripada rantai hidrokarbon (Umehara, *et.al* 2002) didapati pada seluruh sampel, kecuali pada sampel yang disediakan dalam jarak elektrod 1.5 cm. Puncak  $D \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$  pada sampel yang ditumbuhkan pada jarak elektrod 1.5 cm menunjukkan bahawa kluster  $\text{sp}^2$  menghampiri bentuk cincin aromatik (Milne, *et.al* 2001). Wujudnya struktur nanohablur grafit  $\sim 1414 \text{ cm}^{-1}$  (Bugaev, *et.al* 2000) pada sampel yang ditumbuhkan pada jarak elektrod 1.5 cm menunjukkan bahawa struktur tersebut boleh wujud pada voltan operasi plasma yang tinggi. Pada jarak elektrod 2.5 cm, filem mempunyai nisbah keamatan  $I_D/I_G$  paling rendah yang menunjukkan bahawa filem tersebut mempunyai kandungan ikatan  $\text{sp}^3$  yang optimum. Ini konsisten dengan spektrum inframerah sampel tersebut yang menunjukkan wujudnya serapan  $\text{sp}^3\text{CH}_3$  yang optimum.

Rajah 5.7 menunjukkan spektrum Raman sampel dalam Jadual 5.3. Jalur  $G$  didapati dalam julat  $1550 - 1572 \text{ cm}^{-1}$ , manakala jalur  $D$  pula didapati dalam julat



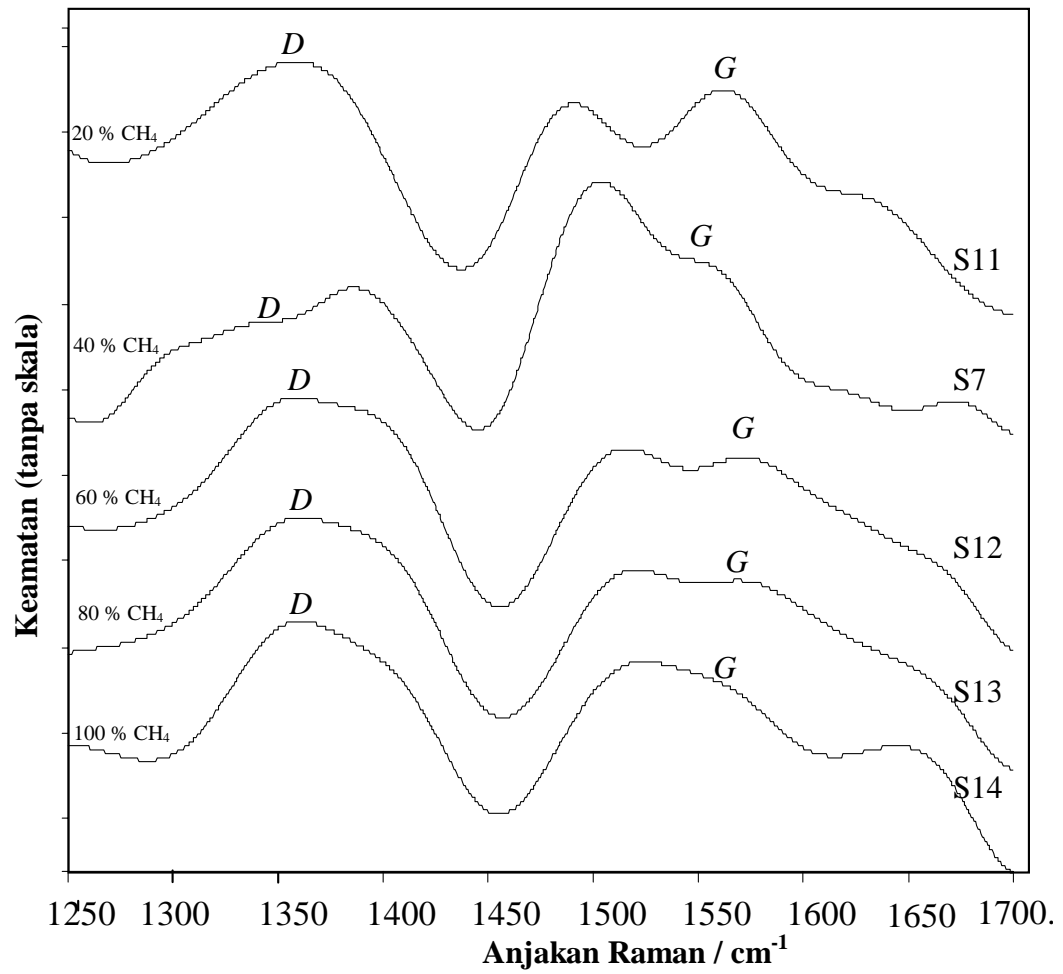
Rajah 5.6: Spektrum Raman sampel yang disediakan pada jarak elektrod yang berbeza-beza.

Jadual 5.6: Puncak jalur  $G$  dan  $D$  untuk saput yang disediakan pada jarak elektrod yang berbeza-beza

Jarak elektrod (cm)	Puncak G ( $\text{cm}^{-1}$ )	Puncak D ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_D/I_G$
1.5	1577	1350	1.5
2.0	1559	1365	0.9
2.5	1550	1387	0.8
3.0	1562	1385	1.1
3.5	1572	1356	1.3
4.0	1566	1341	2.1

1354– 1387  $\text{cm}^{-1}$ . Puncak jalur  $G$ , jalur  $D$  dan nisbah keamatan  $I_D/I_G$  untuk masing-masing sampel ditunjukkan pada Jadual 5.7. Daripada jadual tersebut nampak bahawa nisbah keamatan  $I_D/I_G$  sampel dengan 40 %  $\text{CH}_4$  adalah paling rendah, yang menunjukkan kandungan ikatan  $\text{sp}^3$  yang tinggi berbanding sampel yang lain. Spektrum Raman menunjukkan bahawa pada filem yang ditumbuhkan dengan 20 %  $\text{CH}_4$  (80% Ar) mempunyai nisbah keamatan  $I_D/I_G$  lebih tinggi berbanding nisbah keamatan  $I_D/I_G$  saput yang ditumbuhkan dengan 40 %  $\text{CH}_4$  (60 % Ar). Ini menunjukkan bahawa peningkatan Ar akan mengurangkan kandungan  $\text{sp}^3$ . Zhang, *et.al* (2002) telah melaporkan bahawa penambahan sedikit gas Ar akan meningkatkan nisbah keamatan  $I_D/I_G$ .

Daripada hasil analisis spektrum inframerah dan Raman secara jelas menunjukkan bahawa gas Ar dalam plasma memberi kesan kepada penghibridan atom C dalam filem a-C:H. Apabila gas Ar dengan kadar 0 – 60 % digunakan semasa pemendapan, filem dengan atom C berikatan  $\text{sp}^3$  yang optimum akan diperolehi pada



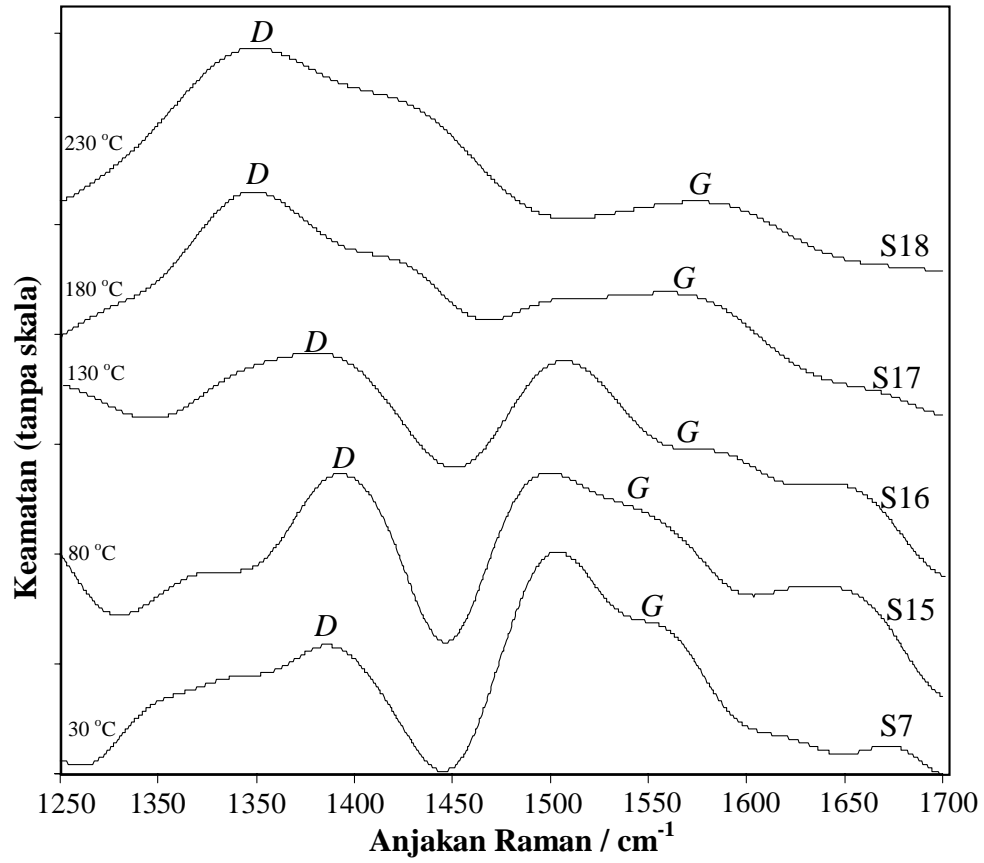
Rajah 5.7: Spektrum Raman sampel yang disediakan pada kadar CH<sub>4</sub> yang berbeza-beza

Jadual 5.7: Puncak jalur  $G$  dan  $D$  untuk saput yang disediakan pada kadar  $\text{CH}_4$  yang berbeza-beza.

Kadar $\text{CH}_4$	Puncak $G$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Puncak $D$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_D/I_G$
20 %	1561	1354	1.1
40 %	1550	1387	0.8
60 %	1572	1360	1.3
80 %	1561	1360	1.3
100 %	1569	1361	1.6

kadar Ar 60 %, namun kandungan ikatan  $\text{sp}^3$  tersebut akan berkurangan apabila kadar gas Ar  $> 60\%$ . Dengan demikian pada kadar 60 % Ar, filem mempunyai kandungan ikatan  $\text{sp}^3$  yang optimum. Perubahan kadar  $\text{CH}_4$  daripada 60 % hingga 100 % mengakibatkan puncak  $D \sim 1387 \text{ cm}^{-1}$  (60 %  $\text{CH}_4$ ) beranjak menuju puncak  $D \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$  (100 %  $\text{CH}_4$ ) yang menunjukkan terjadinya perubahan fasa kluster  $\text{sp}^2$  menuju cincin aromatik (Milne, *et.al* 2001).

Pengaruh suhu substrat pada spektrum Raman bagi sampel dalam Jadual 5.4 ditunjukkan pada Rajah 5.8. Puncak jalur  $G$  didapati dalam julat  $1550 - 1572 \text{ cm}^{-1}$ , manakala puncak jalur  $D$  didapati dalam julat  $1350 - 1392 \text{ cm}^{-1}$ . Tampak bahawa filem yang ditumbuhkan pada suhu  $30 - 130^\circ\text{C}$  menunjukkan puncak  $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  yang kemungkinan berasal daripada rantai hidrokarbon (Umehara, *et.al* 2000). Daripada Rajah 5.8 diperolehi bahawa nisbah keamatan  $I_D/I_G$  akan bertambah apabila suhu substrat ditambahkan. Hasil ini serupa dengan perubahan nisbah keamatan  $I_D/I_G$  filem a- $\text{CN}_x\text{:H}$  sebagai fungsi suhu substrat seperti dilaporkan oleh Kim dan Baik (1997). Ini bererti bahawa ikatan  $\text{sp}^3$  dalam filem akan berkurangan apabila suhu substrat



Rajah 5.8: Spektrum Raman sampel yang disediakan pada suhu substrat yang berbeza-beza.



Jadual 5.8: Puncak jalur  $G$  dan  $D$  untuk saput yang disediakan pada suhu yang berbeza-beza

Suhu ( $^{\circ}\text{C}$ )	Puncak $G$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Puncak $D$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_D/I_G$
230	1572	1350	3.2
180	1562	1350	2.6
130	1570	1378	1.4
80	1551	1392	1.0
30	1550	1387	0.8

bertambah. Oleh itu, dapat dikatakan bahawa dalam kes ini kenaikan suhu substrat dapat menyebabkan proses penggrafitan dalam filem. Hasil ini konsisten dengan pendapat Gerstner dan Pailthorpe (1995) bahawa kerosakan ikatan  $\text{sp}^3$  pada suhu  $300^{\circ}\text{C}$  lebih tinggi berbanding suhu  $100^{\circ}\text{C}$ . Namun demikian, Cho, *et.al* (2002) telah melaporkan bahawa perbezaan suhu substrat tidak memberi kesan kepada nisbah keamatan  $I_D/I_G$ .

Secara amnya, daripada analisis Raman diperolehi bahawa filem yang disediakan mempunyai kedua-dua puncak jalur grafit,  $G$  dan ketakteraturan  $D$  yang masing-masing bergantung kepada parameter pemendapan. Demikian juga bagi nisbah keamatan  $I_D/I_G$ . Daripada keseluruhan spektrum Raman, didapati bahawa nisbah keamatan  $I_D/I_G$  paling rendah adalah pada sampel S7, iaitu filem yang disediakan pada tekanan 0.1 torr, jarak elektrod 2.5 cm, 2 sccm  $\text{CH}_4$  + 3 sccm Ar dan suhu  $30^{\circ}\text{C}$ . Nisbah keamatan  $I_D/I_G$  pada sampel tersebut menunjukkan kandungan nisbah ikatan hibrid  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$  paling rendah dengan saiz kluster yang paling rendah berbanding sampel

lain. Hasil ini konsisten dengan analisis spektrum inframerah sampel yang menunjukkan jalur serapan ikatan  $sp^3$   $CH_3$  paling kuat berbanding sampel yang lain.

### 5.2.3 Mikroskop Elektron Pengimbasan

Jadual 5.9 menunjukkan senarai sampel yang telah dicerap dengan SEM. Hasil cerapan SEM ditunjukkan pada Rajah 5.9 – Rajah 5.12. Rajah 5.9 menunjukkan hasil cerapan ke atas sampel yang ditumbuhkan dengan 2 sccm  $CH_4$  + 3 sccm Ar, jarak elektrod 2.0 cm, pada suhu 30 °C dan tekanan: (a) 0.06 torr (S1) dan (b) 0.4 torr (sampel S5).

Jadual 5.9: Senarai sampel yang dicerap dengan SEM

Sampel	Parameter Pemendapan			
	Tekanan (torr)	Jarak elektrod (cm)	Kadar $CH_4$ (%)	Suhu (°C)
S1	0.06	2.0	40	30
S5	0.4	2.0	40	30
S7	0.1	2.5	40	30
S10	0.1	4.0	40	30
S14	0.1	2.5	100	30
S18	0.1	2.5	40	230

Sampel yang ditumbuhkan pada tekanan 0.06 torr mempunyai struktur yang licin dan bersih, namun wujud struktur lopak dengan diameter  $\sim 100$  nm pada filem. Hasil ini serupa dengan yang dilaporkan oleh Helmich, *et.al* (1998). Wujudnya lopak kemungkinan diakibatkan oleh perlanggaran antara zarah bertenaga tinggi, khususnya ion  $\text{Ar}^+$ . Pada tekanan 0.06 torr tidak terbentuk plasma  $\text{CH}_4$  tanpa campuran argon, namun plasma argon bertenaga tinggi diperolehi pada tekanan tersebut. Hentaman zarah dalam plasma argon mengakibatkan terurainya gas  $\text{CH}_4$  sehingga terbentuk filem. Peningkatan tenaga ion semasa pertumbuhan filem a-C:H akan menghasilkan filem yang tumpat, kerana pengurangan kandungan hidrogen dan meningkatnya unit  $\text{C}=\text{CH}_2$  (Bouree *et al*, 1996). Menurut Rusli *et.al* (1996), pada voltan pincangan yang tinggi berlaku pemutusan ikatan C-H yang berlebihan sehingga menghasilkan filem yang lebih keras dengan peningkatan paut silang antara jaringan karbon. Wujudnya struktur lopak pada filem kemungkinan diakibatkan oleh tanggalnya ikatan hidrogen kerana hentaman ion argon bertenaga tinggi. Tanggalnya ikatan hidrogen boleh menyebabkan terbentuknya ikatan berjantai dan kecacatan (Robertson, 1997).

Sampel yang ditumbuhkan pada tekanan 0.4 torr mempunyai struktur permukaan yang licin dan wujud zarah serbuk ultra-halus dengan garis tengah yang bervariasi  $< 1 \mu\text{m}$ . Hasil ini serupa dengan yang hasil diperolehi oleh Benmassoud dan Paynter (1996). Keadaan ini dipercayai berasal daripada penukleusan zarah dalam plasma pada tekanan tinggi.

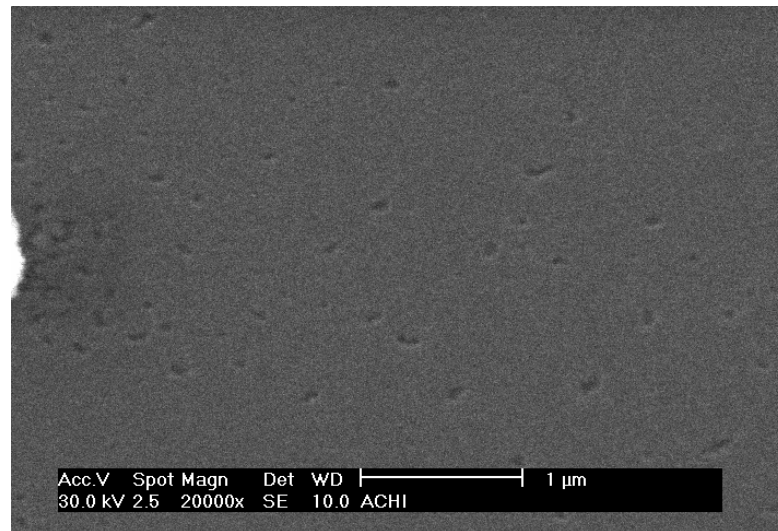
Cerapan SEM ke atas sampel yang ditumbuhkan dengan 2 sccm  $\text{CH}_4$  + 3 sccm Ar, tekanan 0.1 torr dan suhu  $30^\circ\text{C}$ , masing-masing untuk jarak elektrod 2.5 cm dan 4.0 cm ditunjukkan pada Rajah 5.10. Permukaan sampel menunjukkan wujudnya aglomerasi seperti mana dilaporkan oleh Sarangi, *et.al* (2000b). Aglomerasi pada filem semakin meningkat apabila jarak elektrod ditambahkan hingga 4.0 cm seperti ditunjukkan pada Rajah 5.10(b). Struktur ini mirip dengan morfologi filem karbon yang mempunyai struktur nanokluster yang dilaporkan oleh Milne, *et.al* (2001). Serapan inframerah sampel tersebut menunjukkan pengurangann ikatan  $\text{sp}^3$ , manakala spektrum Raman menunjukkan peningkatan kluster ikatan  $\text{sp}^2$ . Permukaan yang

menonjol pada filem yang ditumbuhkan pada jarak elektrod 4.0 cm kemungkinan berhubungkait dengan peningkatan kandungan ikatan  $sp^2$  yang membentuk kluster, sebab isipadu yang ditempati oleh ikatan  $sp^2$  adalah jauh lebih besar berbanding dengan isipadu yang ditempati oleh ikatan  $sp^3$  (Chen dan Robertson, 1998).

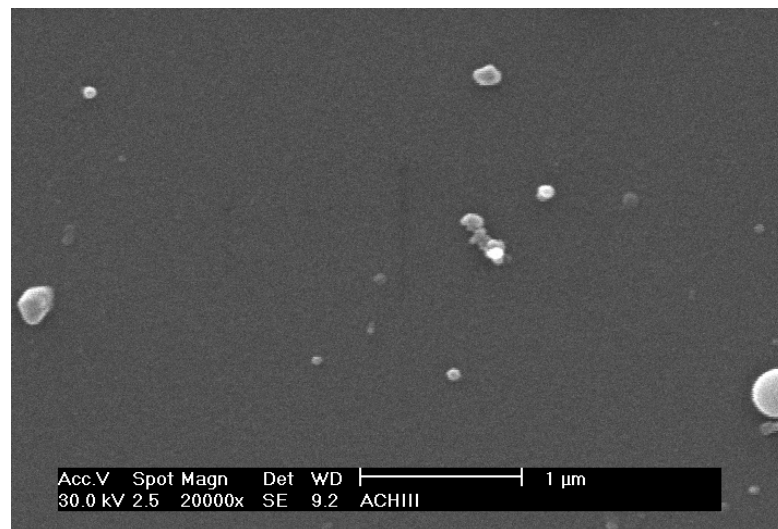
Pembentukan ikatan  $sp^2$  pada tenaga rendah boleh berlaku sebab pada jarak elektrod yang cukup jauh, pelanggaran berbilang antara zarah di dalam plasma sebelum mendarat di atas substrat menjadi lebih banyak. Pelanggaran tersebut dapat menghasilkan ikatan atom-atom C berikatan  $sp^2$ . Keadaan ini diduga menjadi punca meningkatnya ikatan  $sp^2$  dalam filem.

Sampel yang ditumbuhkan dengan 5 sccm  $CH_4$  pada tekanan 0.1 torr, suhu 30 °C dan jarak elektrod 2.5 cm juga telah dicerap dengan SEM, seperti ditunjukkan pada Rajah 5.11. Sampel tersebut mempunyai permukaan yang seragam dan lebih licin berbanding dengan sampel yang ditumbuhkan dengan campuran argon. Ketidadaan hentaman ion argon kemungkinan menjadi punca tidak wujudnya aglomerasi pada filem. Kes ini serupa dengan yang dilaporkan oleh Milne, *et.al* (2001) bahawa filem karbon yang disediakan tanpa plasma helium mempunyai struktur permukaan yang licin, manakala kehadiran plasma helium menghasilkan struktur nanokluster. Penggunaan gas Ar berhubungan dengan sifat kekerasan filem. Zhang, *et.al* (2002) melaporkan bahawa penyusutan tenaga ion Ar akan meningkatkan kekerasan filem.

Rajah 5.12 menunjukkan cerapan SEM ke atas permukaan sampel yang ditumbuhkan dengan 2 sccm  $CH_4$  + 3 sccm Ar, tekanan 0.1 torr, jarak elektrod 2.5 cm dan suhu 230 °C. Telah diperolehi permukaan yang lebih licin berbanding dengan permukaan sampel yang ditumbuhkan pada suhu 30 °C.

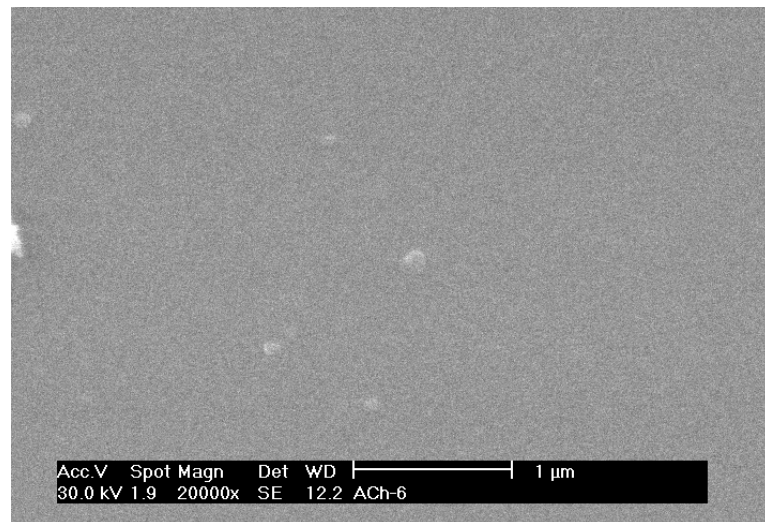


(a)

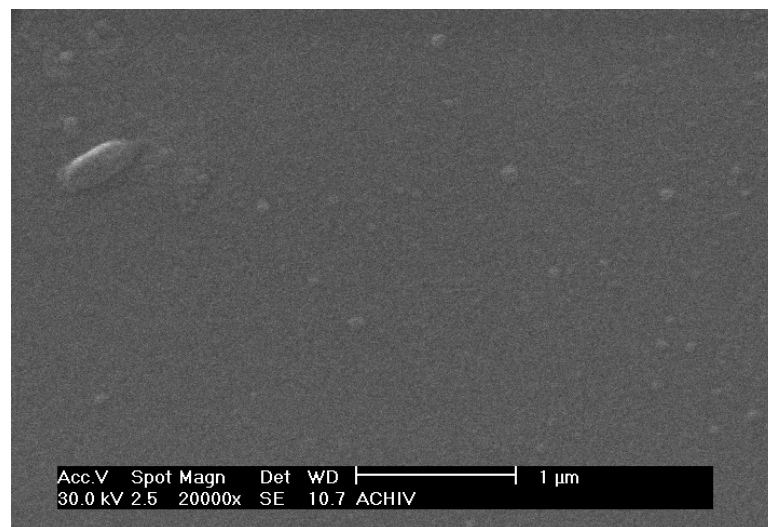


(b)

Rajah 5.9: SEM sampel yang ditumbuhkan pada jarak elektrod 2.0 cm, 2 sccm  $\text{CH}_4$  + 3 sccm Ar, suhu  $30^\circ\text{C}$  dan tekanan masing-masing: (a) 0.06 torr dan (b) 0.4 torr

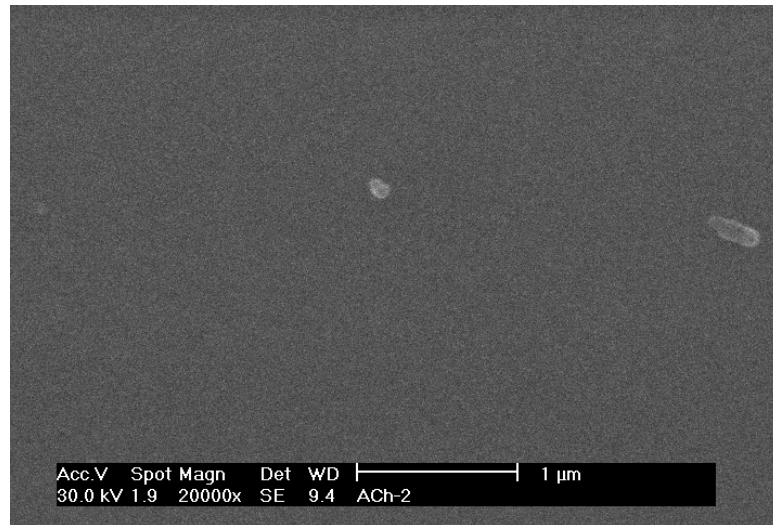


(a)

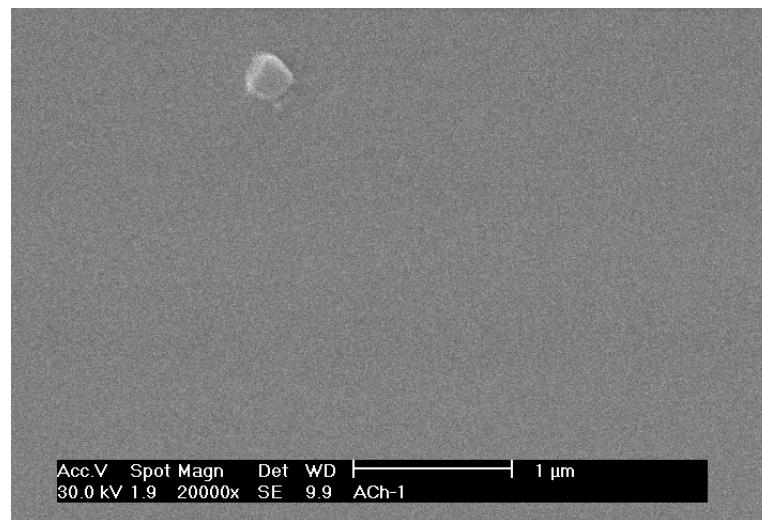


(b)

Rajah 5.10: SEM sampel yang ditumbuhkan pada tekanan 0.1 torr,  
2 sccm  $\text{CH}_4$  + 3 sccm Ar, suhu  $30^\circ\text{C}$  dan jarak elektrod (a) 2.5 cm  
dan (b) 4.0 cm.



Rajah 5.11: SEM sampel yang ditumbuhkan pada tekanan 0.1 torr, jarak elektrod 2.5 cm, 5 sccm CH<sub>4</sub> dan suhu 30°C

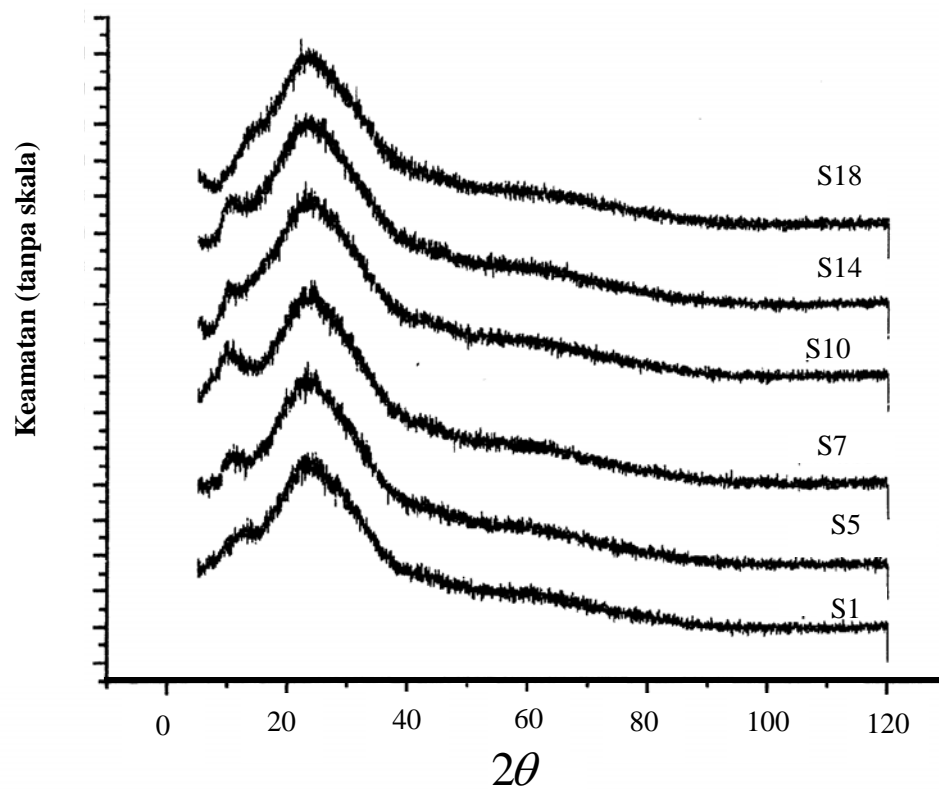


Rajah 5.12: SEM sampel yang ditumbuhkan pada tekanan 0.1 torr, jarak elektrod 2.5 cm, 2 sccm CH<sub>4</sub> + 3 sccm Ar, dan suhu 230°C

#### 5.2.4 Analisis Pembelauan Sinar-X

Kajian struktur dengan kaedah pembelauan sinar-X telah dilakukan ke atas sampel seperti pada Jadual 5.9. Hasil pencirian ke atas struktur sampel-sampel tersebut ditunjukkan pada Rajah 5.13 di bawah. Daripada Rajah 5.13 dapat dilihat bahawa keseluruhan sampel yang ditumbuhkan untuk pelbagai keadaan pemendapan tidak mempunyai puncak pembelauan, yang bererti mempunyai struktur amorfus. Puncak yang lemah  $\sim 20 - 30^\circ$  menunjukkan spektrum substrat (kaca). Hasil ini konsisten dengan hasil analisis pembelauan sinar-X filem serupa intan yang disediakan dengan kaedah pemendapan alur ion (Britton, *et.al* 1999) dan filem a-C:H yang disediakan dengan kaedah RF PECVD tak simetri dengan menggunakan gas campuran metana dan argon (Jacobson, *et.al* 2002b). Hasil eksperimen Inoue *et.al* (1998) juga tidak menunjukkan puncak pembelauan sinar-X bagi a-C:H tulin.





Rajah 5.13: Pola pembelauan sinar-X sampel yang ditumbuhkan di atas kaca korning untuk pelbagai keadaan pemendapan

### 5.2.5 Perbincangan

Daripada kajian terhadap struktur filem diperolehi bahawa filem yang disediakan dengan menggunakan sistem DC PECVD yang direkabentuk dan dibangunkan adalah filem karbon amorfus terhidrogen (a-C:H). Parameter pemendapan seperti: tekanan, jarak elektrod, komposisi campuran gas  $\text{CH}_4$  dengan gas Ar dan suhu substrat mempunyai kesan ke atas struktur filem a-C:H.

Seperti yang telah dibincangkan dalam Bab II, satu model sederhana mengenai struktur a-C:H telah dicadangkan oleh Robertson (1996). Menurut model ini, karbon amorfus terdiri daripada kluster  $sp^2$  yang tenggelam dalam matrik ikatan  $sp^3$ . Daripada hasil analisis struktur diperolehi bahawa filem a-C:H yang disediakan mempunyai ikatan hibrid  $sp^2$  dan  $sp^3$ . Wujudnya ikatan  $sp^3$  dan  $sp^2$  memberi kesan ke atas struktur elektronik a-C:H (Chen dan Robertson, 1998). Secara amnya diperolehi bahawa pecahan  $sp^2$  akan meningkat dengan peningkatan tenaga ion. Apabila pecahan  $sp^2$  bertambah, saiz kluster juga bertambah (Manage, 1998). Manage (1998) dan Sagnes (1998) melaporkan bahawa peningkatan pecahan  $sp^2$  dalam filem a-C:H akan mengurangkan julat Tauc. Oleh itu, peningkatan pecahan  $sp^2$  akan meningkatkan saiz kluster dan mengurangkan julat Tauc dalam filem a-C:H. Daripada sistem DC PECVD yang telah dibangunkan, tenaga pengionan yang tinggi dapat diperolehi dengan mengubahsuai parameter pemendapan seperti tekanan pemendapan yang rendah, jarak elektrod yang pendek, mengurangkan kadar campuran argon terhadap  $CH_4$  dan menaikkan suhu substrat. Dengan demikian, peningkatan saiz kluster dan pengurangan julat Tauc boleh berlaku dengan variasi ke atas tekanan pemendapan, jarak elektrod, kadar  $CH_4$  atau Ar dan suhu substrat.

Daripada hasil kajian ini didapati bahawa filem yang disediakan pada tekanan 0.1 torr, jarak elektrod 2.5 cm, campuran 2 sccm  $CH_4$  + 2 sccm Ar dan suhu 30 °C mempunyai serapan ikatan  $sp^3$   $CH_3$  paling kuat dan nisbah keamatan  $I_D/I_G$  yang rendah. Puncak jalur  $G \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$  pada sampel tersebut serupa dengan hasil yang didapatkan oleh Leujune, *et.al* (2001). Analisis SEM ke atas sampel tersebut menunjukkan wujudnya aglomerasi pada permukaan filem. Daripada analisis Raman yang dilakukan, didapati bahawa nisbah keamatan  $I_D/I_G$  filem a-C:H tersebut adalah  $\sim 0.8$ . Wu, *et. al* (2000) telah memperolehi bahawa filem a-C:H dengan nisbah keamatan  $I_D/I_G \sim 0.7$  mempunyai kandungan hidrogen  $\sim 42 \%$ . Filem a-C:H dengan kandungan hidrogen  $\sim 42 \%$  masih merupakan filem a-C:H lembut (Manage, 1998). Sagnes (1998) telah melaporkan bahawa filem dengan nisbah keamatan  $I_D/I_G \sim 0.84$  mengandungi  $\sim 50 \%$   $sp^2$  C=C dengan julat tenaga Tauc adalah  $\sim 1.2 \text{ eV}$ . Nisbah  $I_D/I_G$  demikian bersesuaian dengan 50 – 60 % struktur serupa intan (Bugaev, *et.al* 2000). Aglomerasi

pada filem a-C:H tersebut kemungkinan mengandungi ikatan  $sp^2$  terkluster. Aglomerasi yang lebih menonjol dapat dilihat pada filem a-C:H yang ditumbuhkan pada jarak elektrod 4.0 cm. Ianya boleh terjadi akibat rendahnya tenaga pengionan apabila filem ditumbuhkan.

Analisis SEM ke atas sampel a-C:H yang ditumbuhkan pada jarak elektrod 2.0 cm, 2 sccm  $CH_4$  + 3 sccm Ar, suhu 30 °C dan tekanan 0.06 torr menunjukkan wujudnya mikrolopak. Pada tekanan tersebut, voltan operasi plasma adalah tinggi, akibatnya tenaga pengionan juga tinggi. Knights dan Lujan (1979) telah melaporkan kewujudan lopak dalam bentuk mikrostruktur turus dalam a-Si yang disediakan secara PECVD. Kewujudan lopak telah dihubungkan dengan wujudnya kecacatan dan ketakhomogenan struktur (Hayashi, *et.al* 1992). Kecacatan boleh wujud akibat bebasnya atom H daripada ikatan C-H sehingga menghasilkan ikatan berjantai yang bersifat paramagnet (Robertson, 2002b). Daripada analisis inframerah didapati bahawa sampel tersebut menunjukkan penyusutan yang mendadak ikatan  $sp^3$   $CH_3$ , manakala daripada analisis anjakan Raman menunjukkan peningkatan nisbah  $I_D/I_G$  dan beranjaknya puncak  $G$  pada nombor gelombang yang lebih tinggi. Ini ditafsirkan sebagai wujudnya peningkatan saiz kluster grafit.

Berdasarkan analisis spektrum inframerah, spektrum Raman, SEM dan XRD telah dikenalpasti struktur filem a-C:H yang disediakan dengan sistem DC PECVD yang telah direkabentuk dan dibangunkan. Pengaruh parameter pemendapan ke atas struktur semasa proses pertumbuhan telah dikaji, sehingga hubungan antara struktur dengan keadaan pertumbuhan dapat dibincangkan. Walau bagaimanapun adalah sukar bagi menerangkan secara lengkap mengenai struktur a-C:H yang diperolehi kerana ianya bergantung kepada pelbagai keadaan pemendapan. Meskipun begitu, secara amnya hasil yang didapat adalah menepati model yang dicadangkan Anderson (1996), bahawa karbon amorfus terdiri daripada kluster  $sp^2$  yang tenggelam dalam matrik ikatan  $sp^3$ . Berkenaan dengan model tersebut, daripada eksperimen telah diperolehi bahawa saiz kluster  $sp^2$  boleh berubah, bergantung kepada keadaan pemendapan.

Hubungan antara keadaan pemendapan dengan struktur dapat diterangkan seperti berikut:

(1) Pengaruh tekanan

Pada tekanan  $< 0.1$  torr, pengurangan tekanan akan mengurangkan kandungan ikatan hibrid  $sp^3CH_3$  dan meningkatkan saiz kluster. Pada tekanan  $> 0.1$  torr, pertambahan tekanan juga akan mengurangkan kandungan ikatan hibrid  $sp^3CH_3$  dan meningkatkan saiz kluster.

(2) Pengaruh jarak elektrod

Pada jarak elektrod  $< 2.5$  cm, pengurangan jarak elektrod akan mengurangkan kandungan ikatan hibrid  $sp^3CH_3$  dan meningkatkan saiz kluster. Pada jarak elektrod  $> 2.5$  cm, pertambahan tekanan juga akan mengurangkan kandungan ikatan hibrid  $sp^3CH_3$  dan meningkatkan saiz kluster.

(3) Pengaruh kadar gas  $CH_4$

Pada kadar  $CH_4 < 40$  %, pengurangan kadar  $CH_4$  akan mengurangkan kandungan ikatan hibrid  $sp^3CH_3$  dan meningkatkan saiz kluster. Pada kadar  $CH_4 > 40$  %, pertambahan tekanan juga akan mengurangkan kandungan ikatan hibrid  $sp^3CH_3$  dan meningkatkan saiz kluster.

(4) Pengaruh suhu substrat

Pada suhu substrat  $> 30$  °C kandungan ikatan hibrid  $sp^3CH_3$  akan berkurangan, sedangkan saiz kluster akan bertambah.

### 5.3 Fotopendarcahaya

Analisis spektrum fotopendarcahaya telah dilakukan untuk empat sampel, iaitu sampel S1, S7, S14 dan S18. Jadual 5.10 menunjukkan senarai sampel dengan parameter pemendapannya yang telah dianalisis dengan spektrometer fotopendarcahaya.

Jadual 5.10: Senarai sampel yang dianalisis dengan spektrometer fotopendarcahaya

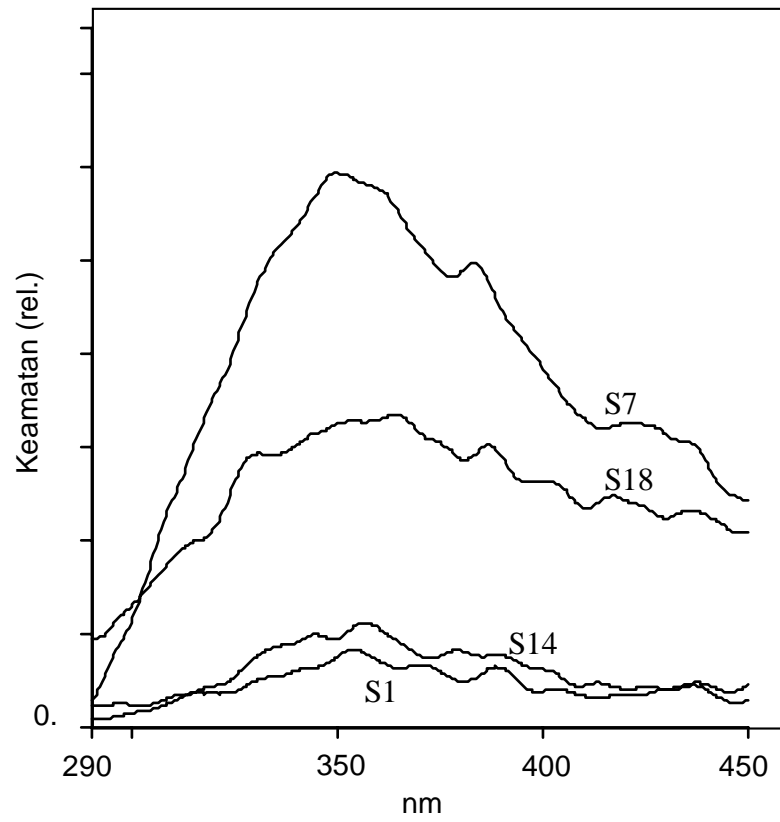
Sampel	Parameter pemendapan			
	Tekanan (torr)	Jarak elektrod (cm)	Kadar CH <sub>4</sub> (%)	Suhu (°C)
S1	0.06	2.0	40	30
S7	0.1	2.5	40	30
S14	0.1	2.5	100	30
S18	0.1	2.5	40	230

Dalam eksperimen, filem a-C:H telah diuja dengan panjang gelombang 275.0 nm pada suhu bilik. Rajah 5.14 menunjukkan spektrum fotopendarcahaya, manakala Jadual 5.11 menunjukkan puncak fotopendarcahaya yang diperolehi dalam eksperimen.

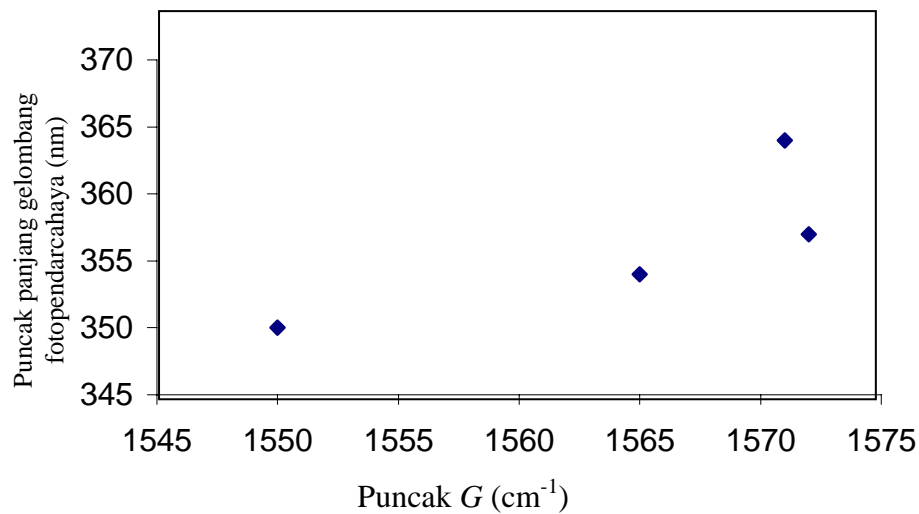
Jadual 5.11: Puncak fotopendarcahaya filem a-C:H yang diuja dengan panjang gelombang 275.0 nm.

Sampel	Puncak jalur $G$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_D/I_G$	Puncak fotopendarcahaya (nm)
S1	1587	1.5	354
S7	1550	0.8	350
S14	1569	1.6	357
S18	1572	3.2	364

Daripada pengukuran fotopendarcahaya terhadap keempat-empat sampel diperolehi bahawa panjang gelombang fotopendarcahaya terbesar adalah 364 nm (sampel S18), manakala panjang gelombang terpendek adalah 350 nm (sampel S7). Hasil ini menunjukkan wujudnya anjakan biru (blue shift) pada a-C:H. Daripada analisis struktur diperolehi bahawa sampel S7 yang menunjukkan puncak fotopendarcahaya minimum mengandungi saiz kluster  $\text{sp}^2$  yang lebih kecil berbanding saiz kluster sampel lainnya. Perubahan nombor gelombang puncak  $G$  kepada nombor gelombang yang lebih rendah dapat menunjukkan pengurangan saiz kluster (Robertson, 2002). Oleh itu hubungan antara saiz kluster dengan puncak panjang gelombang fotopendarcahaya dapat ditunjukkan daripada hubungan antara puncak jalur grafit,  $G$  dengan puncak panjang gelombang fotopendarcahaya seperti ditunjukkan pada Rajah 5.15. Dapat dilihat daripada Rajah 5.15 bahawa anjakan puncak  $G$  kepada nombor gelombang yang lebih rendah mengarah kepada pengurangan puncak panjang gelombang fotopendarcahaya (anjakan biru).



Rajah 5.14: Spektrum fotopendarcahaya yang diperolehi pada suhu bilik dengan menggunakan panjang gelombang penguja 275.0 nm.



Rajah 5.15: Puncak panjang gelombang fotopendarcahaya melawan puncak jalur grafit  $G$ .

Anjakan biru dapat diterangkan sebagai pengurangan saiz kluster  $\text{sp}^2$  dengan peningkatan tenaga Tauc. Pengurangan saiz kluster menghasilkan julat tenaga Tauc yang lebih lebar sehingga menghasilkan julat tenaga yang lebih lebar pula. Akibatnya, fotopendarcahaya yang terhasil beralih ke tenaga yang lebih tinggi sehingga panjang gelombang fotopendarcahaya beranjak ke panjang gelombang yang lebih pendek. Hubungan antara puncak tenaga fotopendarcahaya dengan penyusutan tenaga Tauc telah dilaporkan oleh Manage (1998). Dilaporkan bahawa tenaga puncak fotopendarcahaya berkadar terus dengan julat tenaga Tauc.

Menurut Cho, *et.al* (2002), pengurangan nisbah keamatan  $I_D/I_G$  dapat menunjukkan peningkatan nisbah ikatan  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$ . Oleh itu, hubungan antara nisbah ikatan  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$  dengan puncak panjang gelombang fotopendarcahaya dapat ditunjukkan dengan hubungan antara nisbah keamatan  $I_D/I_G$  dengan puncak panjang gelombang fotopendarcahaya seperti pada Rajah 5.16. Dapat dilihat bahawa puncak panjang



gelombang fotopendarcahaya berkadar terus dengan peningkatan nisbah keamatan  $I_D/I_G$ .

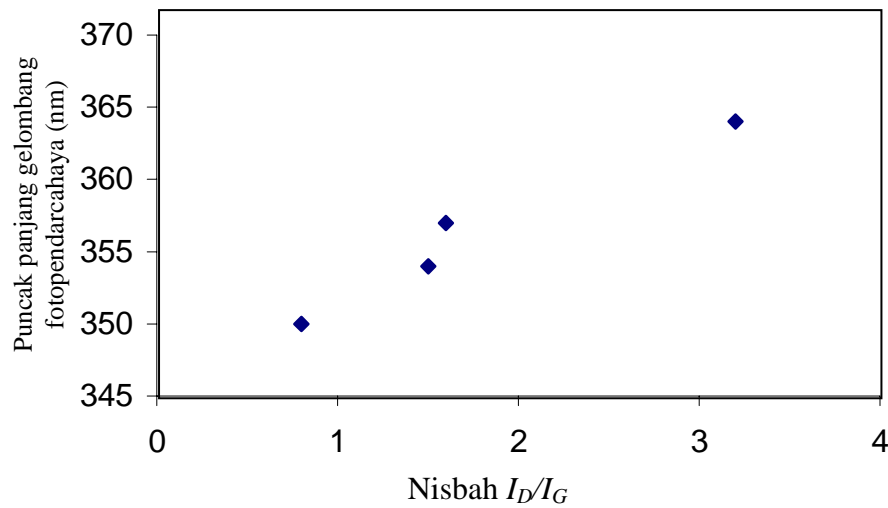
Daripada spektrum FTIR didapati bahawa kandungan ikatan  $sp^3$  akan meningkatkan kandungan ikatan  $sp^3CH_3$  pada a-C:H. Dengan demikian, peningkatan ikatan  $sp^3CH_3$  akan disertai dengan anjakan biru. Anjakan biru panjang gelombang puncak fotopendarcahaya yang diperolehi dengan meningkatnya kandungan ikatan  $sp^3CH_3$  adalah konsisten dengan hasil eksperimen terdahulu untuk sampel a-C:H yang ditumbuhkan dengan kaedah nyahcas medan pelana (saddle field glow discharge) DC yang menggunakan gas metana (Manage, 1998) dan nyahcas RF yang menggunakan gas xilena (Xu, *et.al* 2000).

Menurut Manage (1998), filem a-C:H yang mempunyai keamatan fotopendarcahaya tinggi adalah filem yang mempunyai ikatan  $sp^3$  dan kandungan hidrogen yang tinggi (filem lembut). Apabila kepekatan hidrogen berkurangan, darjah pemfasiran ikatan berjantai akan berkurangan pula dan meningkatkan proses penggabungan semula tak menyinar sehingga menghasilkan keamatan pendarcahaya yang rendah. Dengan demikian keamatan fotopendarcahaya akan berkurangan dengan meningkatnya kekerasan filem (Manage, 1998).

Daripada analisis struktur dapat ditunjukkan bahawa sampel S1 mempunyai ikatan  $sp^3CH_3$  yang rendah sehingga mempunyai keamatan fotopendarcahaya yang rendah. Namun demikian, keamatan fotopendarcahaya tak hanya bergantung kepada ikatan  $sp^3$  dan kandungan hidrogen sahaja. Robertson (1996a) telah mengemukakan satu model fotopendarcahaya yang mengambil perhatian ke atas peranan ketumpatan kecacatan dan wujudnya ikatan  $sp^2$ . Kecacatan merupakan pusat tak menyinar dalam a-C:H. Dalam kes ini, kluster dalam a-C:H bekerja sebagai keadaan ekor yang tersempat dengan fungsi gelombang yang mereput di dalam kawasan  $sp^3$  yang merupakan kecacatan berbilang-kedudukan. Kecekapan fotopendarcahaya diberikan oleh (Robertson, 1996c)

$$\eta = \exp\left(-\frac{4 R_c^3 N_s}{3 [1 - z]}\right) \quad (5.1)$$

dengan  $R_c$  adalah jejari tangkapan pasangan elektron-lohong,  $N_s$  adalah ketumpatan kecacatan dan  $z$  adalah kandungan  $sp^2$ . Dengan demikian menurut persamaan di atas pengurangan keamatan fotopendarcahaya akan dipengaruhi oleh ketumpatan kecacatan dan kandungan grafit. Daripada analisis struktur dapat dilihat bahawa pada sampel S1 (yang disediakan pada tekanan rendah) menunjukkan wujudnya lopak dan kandungan ikatan  $sp^2$  yang tinggi. Lopak telah dihubungkan dengan kecacatan pada filem a-C:H. Oleh itu, selain pengurangan kandungan hidrogen, kewujudan lopak dan penggrafitan kemungkinan menjadi punca pengurangan keamatan fotopendarcahaya hingga menghampiri sifar pada sampel S1.



Rajah 5.16: Puncak puncak panjang gelombang fotopendarcahaya melawan nisbah keamatan  $I_D/I_G$  .

Tiga puncak yang wujud dalam spektrum fotopendarcahaya (sebagai contoh fotopendarcahaya pada sampel S7 mempunyai tiga puncak pada 350, 383 dan 425 nm) menunjukkan bukti wujudnya peralihan dalaman (Robertson, 2002a). Ini berlaku kerana mekanisme lompatan melalui kecacatan berbilang (multi-defect) yang berperanan sebagai perangkap (keadaan ekor) di dalam julat jalur. Penggabungan semula berlaku pada satu kecacatan, kemudian dilanjutkan dengan penggabungan semula pada satu kecacatan yang lain dengan aras tenaga yang lebih rendah. Akibatnya diperolehi fotopendarcahaya dengan puncak tenaga lebih daripada satu.

#### **5.4 Mekanisme Pemendapan**

Daripada pencirian yang dilakukan keatas mod operasi sistem DC PECVD yang dibina, telah diperolehi bahawa sistem boleh bekerja pada kedua-dua mod nyahcas dan mod peralihan. Dapat pula ditunjukkan bahawa mod operasi plasma bergantung kepada tekanan, kadar aliran gas, jenis gas yang digunakan, jarak elektrod dan suhu katod (substrat). Daripada eksperimen telah didapatkan maklumat bahawa sama ada peningkatan voltan atau arus operasi plasma boleh disebabkan oleh :

- (1) Pengurangan tekanan operasi plasma
- (2) Pengurangan jarak elektrod
- (3) Peningkatan kadar  $\text{CH}_4$  terhadap Ar
- (4) Peningkatan suhu katod (substrat)

Manage (1998) telah melaporkan bahawa tenaga purata ion adalah berubah secara linear dengan perubahan voltan anod (voltan operasi).

Dalam eksperimen telah disediakan filem tipis a-C:H dengan mengenakan voltan/arus pada anod. Filem dimendapkan pada katod dalam kawasan mod operasi nyahcas dan mod operasi peralihan. Dalam proses plasma, ion akan dipecut menuju katod, manakala elektron akan menuju anod. Apabila arus anod bertambah, lesapan kuasa elektrik di dalam kebuk bertambah sehingga mempertambah darjah pengionan.

Peningkatan tenaga pengionan akan meningkatkan radikal  $\text{CH}_3$  dan ion  $\text{CH}_3^+$  dalam plasma (Manage, 1998). Fluks ion yang melanggar substrat diberikan oleh (Manage, 1998 dan Sagnes, 1998):

$$F_{ion} = \frac{I_s}{qA} \quad (5.2)$$

dengan  $I_s$ ,  $A$  dan  $q$  masing-masing adalah arus substrat, luas substrat dan cas elektron ( $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ).

Filem a-C:H yang mengandungi ikatan  $\text{sp}^3$  optimum dan saiz kluster terkecil diperolehi pada voltan operasi plasma 0.40 kV. Oleh itu secara amnya, mekanisme pertumbuhan filem a-C:H dapat dibahagikan ke dalam dua kawasan tenaga pengionan yang ekstrim, seperti berikut:

(1) Tenaga pengionan tinggi ( $> 0.40 \text{ kV}$ )

Filem a-C:H yang ditumbuhkan dengan tenaga pengionan tinggi ( $> 0.40 \text{ kV}$ ), telah menunjukkan pengurangan kandungan ikatan  $\text{sp}^3$  dan peningkatan saiz kluster  $\text{sp}^2$ . Pada voltan operasi tinggi, lebih tenaga ion  $\text{CH}_3^+$  akan mengendurkan konfigurasi ikatan  $\text{sp}^3$  kepada konfigurasi ikatan grafit  $\text{sp}^2$  yang lebih stabil (Sagnes, 1998). Menurut von Keudell, *et.al* (2002), ion  $\text{CH}_3^+$  akan mengambil alih tempat hidrogen yang terikat pada permukaan filem, sehingga hidrogen dapat terbebas dan membentuk molekul  $\text{H}_2$ . Namun molekul  $\text{H}_2$  dapat pula bercerai menjadi ion  $\text{H}^+$  kerana hentaman elektron. Pelanggaran ion  $\text{H}^+$  pada permukaan saput boleh menanggalkan H daripada permukaan sehingga terbentuk ikatan berjantai. Menurut von Keudell, *et.al* (2002) pula, trihidrida yang terikat pada filem boleh bertransformasi ke dalam bentuk dwihidrida dengan menanggalkan hidrogen yang terikat di permukaan, sehingga menghasilkan ikatan berjantai. Penggabungan semula ikatan berjantai antara dwihidrida akan menghasilkan ikatan berbentuk cincin (lihat Rajah 3.18). Tanggalnya hidrogen daripada ikatan  $\text{C}(\text{sp}^3)$  boleh juga menghasilkan struktur ikatan rangkap  $\text{C}(\text{sp}^2)=\text{C}(\text{sp}^2)$  baru (Zhang, *et.al* 2000). Wujudnya lopak pada tekanan pemendapan yang rendah (voltan tinggi) boleh jadi diakibatkan oleh hentaman ion bertenaga tinggi

(terutama ion  $\text{Ar}^+$ ) yang menuju substrat. Ini boleh mengakibatkan rangkaian karbon dalam filem terpercik semula sehingga membentuk lopak. Dalam eksperimen, wujudnya lopak boleh terjadi pada arus operasi  $\sim 0.83$  mA. Dengan menggunakan Persamaan 5.2, fluks ion bagi substrat dengan luas  $1 \text{ cm}^2$  adalah  $7.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Fluks ion yang tinggi akan menyebabkan meningkatkan ikatan berjantai dan meningkatkan ketumpatan spin. Cho, *et.al* (2002) telah memperolehi bahawa ketumpatan spin filem a-C:H yang ditumbuhkan di atas substrat yang dibumikan akan meningkat apabila kuasa pemendapan RF ditingkatkan. Wujudnya ikatan boleh menghasilkan ikatan rangkap C=C ( $\text{sp}^2$ ) yang lebih stabil. Pengurangan ikatan  $\text{sp}^3$  dan peningkatan kluster akibat peningkatan tenaga ion ini konsisten dengan hasil eksperimen Sagnes (1998) dengan kaedah pemendapan nyahcas medan pelana DC.

## (2) Tenaga pengionan rendah ( $< 0.40$ kV)

Pengurangan voltan operasi tidak selalu diikuti dengan peningkatan ikatan  $\text{sp}^3$  atau pengurangan saiz kluster. Filem a-C:H yang ditumbuhkan pada voltan operasi rendah ( $< 0.40$  kV), didapati pula berlaku pengurangan ikatan  $\text{sp}^3$  dan peningkatan saiz kluster  $\text{sp}^2$ . Pada tekanan pemendapan tinggi, gas di dalam kebuk plasma mempunyai ketumpatan yang tinggi. Akibatnya jarak antara zarah dalam plasma menjadi berhampiran. Meskipun fluks ion rendah, kebarangkalian untuk berlanggaran antara ion  $\text{CH}_3^+$  dengan molekul gas/ion adalah lebih besar, sehingga membolehkan peningkatan ikatan  $\text{sp}^2$ . Pada jarak elektod yang jauh, pelanggaran berbilang antara ion  $\text{CH}_3^+$  menjadi lebih banyak sehingga menyebabkan terputusnya ikatan C-H dan meningkatkan ikatan  $\text{sp}^2$ . Tenaga ion yang rendah menyebabkan ketumpatan filem berkurang. Demikian juga pada kadar gas argon yang tinggi, ion yang dominan adalah ion Ar, sebab ia mempunyai ketumpatan yang lebih besar berbanding ketumpatan plasma ion  $\text{CH}_3^+$  dengan jejari ion yang lebih besar pula. Pelanggaran antara ion Ar dengan ion  $\text{CH}_3^+$  akan menghasilkan ikatan  $\text{sp}^2$  yang lebih banyak.

## BAB VI

### KESIMPULAN DAN CADANGAN

#### 6.1 Kesimpulan

- (1) Satu reaktor PECVD konvensional dengan penjana arus terus (DC) telah berjaya direkabentuk dan dibangunkan bagi penyediaan filem tipis a-C:H. Secara amnya sistem reaktor yang dibangunkan merangkumi kebuk reaktor plasma, penjana kuasa, bekalan dan kawalan gas, sistem vakum dan sistem keselamatan. Pada kebuk reaktor anod telah dilengkapi dengan cawan Faraday bagi menyetempatan plasma nyahcas dalam kawasan anod-katod sahaja. Penjana arus terus dengan voltan maksimum 1.5 kV dan arus 1 mA telah digunakan bagi penghasilan dan mengekalkan kewujudan plasma di dalam reaktor.
- (2) Pencirian ke atas mod operasi plasma bagi gas CH<sub>4</sub> dan argon telah dilakukan dan telah diperolehi kedua-dua mod plasma nyahcas (voltan operasi ~ 0.5 kV dan tekanan ~ 10<sup>-1</sup> torr ) dan mod peralihan (voltan operasi > 0.5 kV dan tekanan < 10<sup>-1</sup>). Daripada eksperimen didapati bahawa mod operasi plasma berubah terhadap parameter pemendapan seperti tekanan kebuk reaktor, jarak elektrod, jenis gas dan suhu katod (substrat). Voltan dan arus plasma akan meningkat dengan pengurangan tekanan, pengurangan jarak elektrod, peningkatan kadar

CH<sub>4</sub> dan peningkatan suhu katod (substrat). Peningkatan voltan operasi menunjukkan peningkatan tenaga pengionan.

- (3) Filem tipis a-C:H telah berjaya disediakan dengan menggunakan campuran gas CH<sub>4</sub> dan argon untuk pelbagai keadaan pemendapan. Analisis struktur dan sifat fotopendarcahaya telah dilakukan bagi pencirian filem a-C:H. Analisis struktur telah dilakukan dengan kaedah spektroskopi inframerah, spektroskopi Raman, mikroskop elektron pengimbasan dan analisis pembelauan sinar-X, manakala sifat fotopendarcahaya telah diuji dengan spektrometer fotopendarcahaya. Daripada eksperimen diperoleh bahawa sifat struktur filem a-C:H yang terhasil bergantung kepada perubahan tekanan, jarak elektrod, kadar campuran CH<sub>4</sub> dengan argon dan suhu substrat. tinggi. Telah diperolehi bahawa ikatan sp<sup>3</sup>CH<sub>3</sub>, nisbah sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup>, saiz kluster sp<sup>2</sup>, aglomerasi dan lopak daripada filem yang terhasil bergantung kepada keadaan pemendapan. Secara amnya struktur yang didapat adalah bertepatan dengan model yang dicadangkan Robertson (1996), bahawa karbon amorfus terdiri daripada kluster sp<sup>2</sup> yang tenggelam dalam matrik ikatan sp<sup>3</sup> dengan saiz kluster dan kandungan ikatan sp<sup>3</sup> yang bergantung kepada parameter pemendapan.
- (4) Daripada hasil analisis fotopendarcahaya didapati bahawa filem a-C:H yang mempunyai ikatan sp<sup>3</sup>CH<sub>3</sub> tinggi dan saiz kluster sp<sup>2</sup> kecil berpotensi sebagai pemancar fotopendarcahaya. Daripada analisis struktur dan sifat fotopendarcahaya didapati bahawa anjakan biru spektrum fotopendarcahaya berhubungan dengan kandungan ikatan sp<sup>3</sup> CH<sub>3</sub> dan pengurangan saiz kluster sp<sup>2</sup>. Peningkatan nisbah sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> dan berkurangnya saiz kluster boleh menghasilkan anjakan biru.
- (5) Dalam proses pemendapan, telah diperolehi filem a-C:H dengan kandungan ikatan sp<sup>3</sup> CH<sub>3</sub> tertinggi dan saiz kluster terkecil pada voltan operasi 0.40 kV. Voltan operasi yang tinggi (> 0.40 kV) boleh menghasilkan filem a-C:H dengan kandungan ikatan sp<sup>3</sup>CH<sub>3</sub> yang rendah dan peningkatan saiz kluster. Ini akibat peranan ion CH<sub>3</sub><sup>+</sup> dengan mekanisme seperti dicadangkan oleh von Keudell, *et.al*

(2002). Namun pada penyusutan voltan operasi tidak selalu dihasilkan saput dengan kandungan ikatan  $sp^3$  tinggi dan penyusutan saiz kluster. Pada voltan operasi yang rendah ( $< 0.40$  kV), boleh berlaku penyusutan kandungan ikatan  $sp^3CH_3$  dan pertambahan saiz kluster pula.

## 6.2 Cadangan

Pada sistem yang dibina, telah diperolehi kedua-dua mod operasi plasma, iaitu mod plasma nyahcas dan mod peralihan sahaja. Ini disebabkan dua hal, iaitu penjana kuasa yang digunakan adalah penjana kuasa dengan kuasa rendah (1.5 kV dan 1 mA) dan sistem pemvakuman adalah sistem vakum sederhana. Oleh itu, bagi mendapatkan maklumat yang lebih lengkap mengenai struktur dan sifat a-C:H, untuk ketiga-tiga mod operasi plasma perlu digunakan penjana kuasa dengan kuasa tinggi (voltan dan arus tinggi) dan penggunaan pam yang boleh mengepam hingga  $\sim 10^{-5}$  torr.

Pengembangan lebih lanjut bagi sistem reaktor perlu dilakukan, misalnya menukar penjana kuasa dengan penjana kuasa frekuensi radio (RF) atau gelombang mikro. Ini boleh dilakukan, sebab reaktor plasma yang dibina telah direkabentuk untuk dapat diubahsuai bagi penggunaan sama ada bagi penjana kuasa RF atau gelombang mikro. Penggunaan penjana kuasa gelombang mikro, substrat silikon dan suhu substrat yang tinggi ( $> 600$  °C) boleh menghasilkan karbon nanostruktur (Yu, *et.al* 2002).

Perlu dilakukan kajian lebih lanjut ke atas sifat struktur yang lain seperti: kandungan hidrogen dan ketumpatan kecacatan. agar dapat diperolehi maklumat yang lebih lengkap mengenai struktur filem a-C:H yang terhasil. Demikian juga kajian ke atas sifat filem a-C:H yang lain seperti sifat optik, elektrik, mekanik dan laju pertumbuhan untuk pelbagai keadaan pemendapan perlu dilakukan agar dapat diperolehi maklumat dan penerangan yang lebih lengkap mengenai sifat a-C:H yang terhasil. Dengan itu,



daripada kajian diharapkan dapat diperoleh filem a-C:H dengan sifat-sifat yang boleh digunakan sebagai peranti elektronik sederhana.

Selain itu, perlu dicuba untuk menumbuhkan filem a-C:H yang didop dengan gas lain seperti nitrogen, fosfena ( $\text{PH}_3$ ) atau diborana ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ). Pendopan dengan nitrogen dapat menghasilkan filem dengan kekerasan yang tinggi sehingga boleh digunakan sebagai pensalut pelindung cakera keras (hard disc) (Neuhaeuser, *et.al* 2000, Chia, *et.al* 2000). Pendopan dengan N juga boleh menghasilkan a-C:H jenis-n (Szurmak, 1998). Pendopan dengan fosfena boleh menghasilkan a-C:H jenis-n, manakala pendopan dengan diborana boleh menghasilkan a-C:H jenis-p. Dengan demikian kajian ke atas pembuatan peranti elektronik sederhana seperti diod atau transistor daripada filem a-C:H yang terhasil boleh dilakukan.

## RUJUKAN

- Alves, M.A.R., Rosetto, .J.F., Balachova, O., da Silva Braga, E., Cescano, L. (2001).  
 “Some optical properties of amorphous hydrogenated carbon thin films prepared  
 by rf plasma deposition using methane.” *Microelectronic Journal*. **32**. 783 – 786.
- Anguita, J.V. and Silva, S.R.P. (2000). “Semiconducting hydrogenated carbon-nitrogen  
 alloys with low defect densities.” *Diamond and Related Materials*. **9**. 777 – 780.
- Barklie, R.C. (2001). “Characterisation of defects in amorphous carbon by electron  
 paramagnetic resonance.” *Diamond and Related Materials*. **10**. 174 – 181.
- Bao, T. (1996). “Deposition of Amorphous Carbon Films Using Planar Radio Frequency  
 Inductive Plasmas.” Case Western University, Ohio: M.Sc. thesis.
- Back, Y.G., Ikuno, T., Ryu, J.T., Honda, S.-I, Katayama, M., Oura, K., Hirao, T. (2002).  
 “Field emission from amorphous carbon films grown in pure methane plasma.”  
*Applied Surface Science*. **185**. 243 – 247.
- Benmassoud, A.A. and Paynter, R.W. (1996). “Influence of the power and pressure on  
 the growth rate and refractive index of a-C:H films deposited by r.f. plasma-  
 enhanced chemical vapor deposition.” *Thin Solid Films*. **287**. 125 – 129.
- Bouree, J.E., Godet. C., Drevillon, B., Etemadi, R., Heitz, T., Cernogora., J., Fave, J.L.  
 (1996). “Optical and luminescence properties of polymer-like a-C:H films

deposited in dual-mode PECVD reactor.” *Journal of Non-Crystalline Solids*. **198 – 200**. 623 – 627.

Braca, E., Saraceni, G., Kenny, J.M., Lozzi, L., Santucci, S. (2002). “Structural and optical properties of nitrogen and oxygen doped a-C:H coatings.” *Thin Solid Films*. **415**. 195 – 200.

Britton, D.T., Harting, M., Hempel, M., Gxawu, D., Uhlmann, K. (1999). “Defect characterization in amorphous diamond-like carbon coatings.” *Applied Surface Science*. **149**. 130 – 134.

Bugaev, S.P., Osmokov, K.V., Podkovyrov, V.G., Smaykina, S.V., Sochugov. (2000). “Use of the hydrocarbon plasma of low pressure arc discharge for deposition of highly adhesive a-C:H films.” *Surface and Coating Technology*. **135**. 18 – 26.

Brodsky, M. H. (1985). “Introduction”. In Brodsky, M. H. “Amorphous Semiconductors.” Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag.

Brodsky, M.H. and Kaplan, D. (1979). “Hydrogenation and the density of defect states in amorphous silicon.” *Journal of Non-Crystalline Solids*. **32**. 431 – 435.

Chamberlain, J.E. (1995). “Plasma Deposition of Diamond and Light Element Nitride Films.” University of Missouri-Columbia: Ph.D thesis.

Chan, C.Y., Lai, K.H., Fung, M.K., Wong, W.K., Bello, I., Huang, R.F., Lee, C.S., and Lee, S.T. (2001). “Deposition and properties of tetrahedral amorphous carbon films prepared on magnetic hard disks.” *J. Vac. Sci. Technol. A*. **19(4)**. 1606 - 1610

Chang, J.F., Ueng, H.Y., Young, Y.C., Wang, Y.C., Hwang, W.C. (2002). “Combined

magnetron sputtering and ECR-CVD deposition of diamond-like carbon films.” *Surface and Coating Technology*. **157**. 179 – 184.

Chia, R.W. J., Edwards, J., Geiser, M., and Wang, C. (2000). “Effect of disk roughness and carbon impact of magnetic recording films.” *Tribology International*. **33**. 323 – 327.

Chen, C.W. and Robertson, J. (1998). “Nature of disorder and localization in amorphous carbon.” *Journal of Non-Crystalline Solids*. **227 – 230**. 602 – 606.

Chen, J.Q. (1999). “Optical properties of amorphous carbon films”. The University of Texas at Dallas: Ph.D thesis.

Cheng, Y., Wu, Y., Chen, Y., Xu, D., Qiao, X., Xie, C. (1999). “Influence of deposition parameters on internal stress in a-C:H films.” *Surface and Coating Technology*. **111**. 141 – 147.

Cheng, Y.H., Wu, Y.P., Chen, J.G., Qiao, X.L., Xie, C.S., Tay, B.K., Lau, S.P. and Shi, X.(2000). “On the deposition mechanism of a-C:H films by plasma enhanced chemical vapor deposition.” *Surface and Coatings Technology*. **135**. 27 – 33.

Cho, Y.O., Cho, J.M., Yun, W.J., Cha, O.H., Suh, E.K., Yu, K.H., Yu, S.C., Lee, J.K. (2002). “Spin density in hydrogenated amorphous carbon films – different originations.” *Diamond and Related Materials*. **11** 1848 – 1853.

Cohen, M. L. (2001). “Nanotubes, Nasosciences, and and Nanotechnology. (2001). *Materials Science and Engineering*. **C 15**. 1 – 11.

Conway, N.M.J., Ferrari, A.C., Flewitt, A.J., Robertson, J., Milne, W.I., Tagliaferro, A., Beyer, W. (2000). “Defect and disorder reduction by annealling in hydrogenated tetrahedral amorphous carbon.” *Diamond and Related Materials*. **9**. 765 – 770.

- Connel, G.A.N. (1985). "Optical Properties of Amorphous Semiconductors." In Brodsky. "Amorphous Semiconductors." Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag.
- Cote, D. R. (1999). "Plasma-assisted chemical vapor deposition of dielectric thin films for ULSI semiconductor circuits." *IBM Journal of Research and Development*. **43(1/2)**.1 –30.
- Date, L., Raduone, K., Despax., B., Yousfi, M., Caquineau, H., and Hennad, A. (1999). "Analysis of the N<sub>2</sub>O dissociation in RF discharge reactor." *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32**. 1478 – 1488.
- Elliot, S.R. (1989). "Physics of Amorphous Materials". England: Longman Scientific and Technical.
- Efremenko, I., Sheintuch, M., Gouzman, I., Hoffman, A. (1999). "Cluster model of glow-discharge enhanced diamond nucleation." *Journal of Crystal Growth*. **198/199**. 951 – 956.
- Evans, E.A. and Angus, J.C. (1996). " Microbalance studies of diamond nucleation and growth rates." *Diamond and Related Materials*. **5**. 200 – 205.
- Fanchini, G., Paret, V., Tagliaferro, A., Theye, M.L. (2002). "Density of states and  $\sigma$  -  $\pi$  mixing in hydrogenated amorphous carbon films." *Journal of Non-Crystalline Solids*. **299 – 302**. 858 – 863.
- Fang, T.H., Weng, C. I., Chiang, M.J. (2001). "Effects of substrate bias on nanotribology of a-C:H films deposited by ECR-MPCVD." *Diamond and Related Materials*. **11**. 1653 – 1659.
- Ferrari, A.C. (2002). "Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman

- spectroscopy.” *Diamond and Related Materials*. **11**. 1053 – 1061.
- Fritzsche, H. (1995). “Photo-induced structural changes associated with the Stebler-Wronski effect in hydrogenated amorphous silicon.” *Solid State Communications*. **94(11)**. 953 – 955.
- Fukui, H., Irie, M., Utsumi, Y., Oda, K., Ohara, H. (2001). “An investigation of the wear track on DLC (a-C:H) films by time-of-flight secondary ion mass spectroscopy.” *Surface and Coatings Technology*. **146 – 147**. 378 – 383.
- Gertstner, E.G., and Pailthroe, B.A. (1995). “Molecular dynamics simulation of thin Film amorphous carbon growth”. *Journal of Non-crystalline Solids*. **189**. 258 – 264.
- Gielen, J. W. A. M. (1996). “Plasma Beam Deposition of Amorphous Hydrogenated Carbon.” Eindhoven University of Technology: Doctor thesis.
- Gilkes, K.W.R., Sands. H.S., Batchelder, D.N., Milne, W.I., Robertson., J. (1998). “Direct observation of  $sp^3$  bonding in tetrahedral amorphous carbon UV Raman spectroscopy.” *Journal of Non-Crystalline Solids*. **227 – 230**. 612 – 616.
- Ghosh, S., Ingale, A., Som, T., Kabiraj, D., Tripathi, A., Mishra, S., Zhang, S., Hong, X., Avasthi, D.K. (2001). “Structural effect on electronic sputtering of hydrogenated amorphous carbon film.” *Solid State Communications*. **120**. 445 – 450.
- Godet C. and Berberan-Santos, M.N. (2001). “Evidence for excitonic behavior of photoluminescence in polymer-like a-C:H films.” *Diamond and Related Materials*. **10**. 168 – 173.
- Grill, A. (1993). “Cold Plasma in Materials Fabrications From Fundamentals to

Applications.” New York: IEEE Press.

Grill, A. (2001). “Amorphous carbon based materials as interconnect dielectric in ULSI chips.” *Diamond and Related Materials*. **10**. 234 – 239.

Haerle, R., Reido, E., Pasquarello, A., and Baldereschi, A. (2001). “ $sp^2/sp^3$  hybridization ratio in amorphous carbon from C 1s core-level shifts: X-ray photoelectron spectroscopy and first-principles calculation.” *Physical Review B*. **65**. 045101.

Hamakawa, Y. (1982). “Introduction.” In Hamakawa, Y. “Japan Annual Reviews in Electronics, Computers & Telecommunications: Amorphous Semiconductor Technologies and Devices.” Tokyo, Osaka, Kyoto: OHM, Ltd., and Amsterdam, New York, Oxford: North Holland Publishing Company.

Hayashi, S., Hayamizu, K., Mashima, S., Suzuki, A., McElheny, P.J., Yamashaki, S., and Matsuda, A. (1992). “ $^1\text{H}$  Nuclear Magnetic Resonance Study of Hydrogenated Amorphous Silicon Deposited from a Xe-diluted Silane Plasma.” *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1). 989 – 994.

Helmich, A., Jung, T., Kielhorn, A., Riblan, M. (1998). “CVD processes by hollow cathode glow discharge.” *Surface and Coating Technology*. **98**. 1541 – 1546.

Hess, P. (1996). “Chemical Vapor Deposition of Crystalline and Amorphous Carbon Silicon, and Germanium Films.” In Pogge, H.B. “Electronic Materials Chemistry.” New York, Basel, Hong Kong: Marcell Deccker, Inc.

Holt, D.B. (1991). “ Scanning Electron Microscopy (SEM) Microcharacterization of semiconducting Materials and Devices.” in Stradling, R.A. and Kliepstein, P.C. (ed.). “Growth and Characterization of Semiconductors.” Bristol, England: Adam Hilger. p. 65 – 86.

Hong, J., Goulet, A., Turban, G. (2000a). “Optical characterization of hydrogenated

amorphous carbon (a-C:H) thin films deposited from methane plasma.” *Thin Solid Films*. **364**. 144 – 149.

Hong, J., Lee, S., Cardinaud, C., and Turban, G. (2000b). “Electronic and optical investigation of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) by X-ray photoemission spectroscopy and spectroscopic ellipsometry.” *Journal of Non-Crystalline Solids*. **265**. 125 – 132.

Huang, X, Xu, J., Li, W., Chen, K. (2002). “Preparation of amorphous carbon films by layer-by-layer hydrogen plasma annealing method and their luminescence properties.” *Thin Solid Films*. **422**. 130 – 134.

Inoue, Y., Komoguchi, T., Nakata, H., Takai, O. (1998). “ Synthesis of Sn-doped a-C:H films by RF plasma-enhanced chemical vapor deposition and their caharacterization.” *Thin Solid Films*. **322**. 41 – 49.

Ilie, A., Robertson, J., Conway, N., Kleinsorge., Milne., W.J. (1999). “Photoconductivity and recombination in diamond-like carbon.” *Diamond and Related Materials*.” **8**. 549 – 553.

Jachobson, L.G., Camargo Jr., S.S., Freire Jr., F.L. (2002a). “Fluorinated a-C:H films investigated by thermal-induced gas effusion.” *Diamond and Related Materials*. **11**. 1831 – 1836.

Jachobson, L.G., Capote, G., Cruz, N.C., Zanata, A.R., Freire, Jr. (2002b). “Plasma deposition of carbon film from CH<sub>4</sub> atmospheres highly diluted in Ar.” *Thin Solid Films*. **419**. 46 – 53.

Jackson, S.T., and Nuzzo, R.G. (1995). “Determining of hybridization differences for amorphous carbon from the XPS C 1s envelope.” *Applied Surface Science*. **90**. 195 – 203.



- Jansen, F. (1997). "Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition." *Handbook of Thin Film Process Technology*. IOP Publishing Ltd.
- Jemmer, P. (1999). "Mathematical Modeling and interpretation of Reactive Plasma Chemistry." *Mathematical and Computer Modelling*. **30**. 63 – 76.
- Jensen, K.F. and Kern, W. (1991). "Thermal Chemical Vapor Deposition." In Vossen, J.L. and Kern, W. "Thin Film Processes II." Boston, San Diego, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto: Academic Press, Inc.
- Jones, B.J., Barklie, R.C., Smith, G., El Mkami, H., Carey, J.D., Silva, S.R.P. (2003). "An EPR study at X- and W-band of defects in a-C:H films in the temperature range 5 – 300 K." *Diamond and Related Materials*. **12**. 116 – 123.
- Johnson, J.N., Cunningham, A.J. (1997). "A factorial analysis of the preparation and properties of a-C:H thin films." *Diamond and Related Materials*. **6(8)**. 1000 – 1004.
- Kampas, F.J. (1983). "An optical emission study of the glow-discharge deposition of hydrogenated amorphous silicon from argon-silane mixtures." *J. Appl. Phys.* **54(5)**. 2276 – 2280.
- Karim Deraman (1997). "Kajian Sifat Struktur, Optik dan Elektrik Saput Tipis Timah Sulfida". Universiti Teknologi Malaysia: Tesis Doktor Falsafah.
- Kildemo, M., Lacerda, M., Ballutaud, D., Godet, C., Raaen, S. (2002). "Experimental study of surface electronic properties of ECR-PECVD deposited a-C<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>:H films using UPS, XPS and spectroscopic ellipsometry." *Journal of Non-Crystalline Solids*. **299 – 302**. 912 – 916.
- Kim, B.K. (2000). "Investigation of The Film Properties and Deposition Process of

a-C:H Films Deposited With a Microwave ECR Plasma Reactor.” Michigan State University. Ph.D thesis.

Kim, J.H. and Baik, H.K. “Structural and optical properties of amorphous hydrogenated carbon nitride films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition.” *Solid State Communications*. **104(11)**. 653 – 654.

Kitajima, M. (1997). “Defect in Crystals Studied by Raman Scattering.” *Critical Reviews in Solid States and materials Sciences*. **22(4)**. 275 – 349.

Kleinsorge, B., Rodil, S.E., Adamopoulos, Robertson, J., Grambole, D., Fukarek, W., (2001). *Diamond and Related Materials*. **10**. 965 – 969.

Knights, J.C., Lujan, R.A., Rosenblum, M. P., Street, R.A., Biegleson, D.K. and Reimer, J.A. (1981). “Effect of inert gas dilution of silane on plasma-deposited a-Si:H films.” *Appl. Phys. Lett.* **38(5)**. 331 – 335.

Knights, J.C., and Lujan, R.A. (1979). “Microstructure of plasma-deposited a-Si:H films.” *Appl. Phys. Lett.* **38(3)**. 244 – 246.

Konuma, M. (1992). “Film Deposition by Plasma Techniques.” Berlin, Heidelberg, New York, London, paris, Tokyo, Hongkong, Barcelona, Baudapest: Springer-Verlag.

Koos, M., Pocsik, I., Erostyak, J., Buzadi, A. (1998). “Amorphous carbon luminescence; excitation and emission in a broad energy range.” *Journal of Non-Crystalline Solids*. **227 – 230**. 579 – 582.

Koos, M., Veres, M., Fule, M., Pocsik, I (2002a). “ Ultraviolet photoluminescence and its relation to atomic bonding properties of hydrogenated amorphous carbon.” *Diamond and Related Materials*. **11**. 53 – 58.

- Koos, M., Fule, M., Veres, M., Poesik, L. (2002b). "Composite character of photoluminescence in hydrogenated amorphous carbon films." *Journal of Non-Crystalline Solids*. **299 – 302**. 852 – 857.
- Lacerda, R.G., Stolojan, V., Cox, D.C., Silva, S.R.P., Marques, F.C. (2002). "Structural characterization of hard a-C:H films as a function of the methane pressure." *Diamond and Related Materials*. **11**. 980 – 984.
- Lazar, G., Vascan, I., Lazar, I., Stamate, M. (2002). "Some properties of sputtered a-C:H." *Journal of Non-Crystalline Solids*. **299 – 302**. 835 – 839.
- Lee, C.H. (1993). "Theoretical study of Diamond-like carbon and nucleation of diamond." Case Western Reserve University: Ph.D thesis.
- Lee, J., Collins, R.W., Veerasamy, V.S., Robertson, J. (1998). *Diamond and related materials*. **7**. 999 – 1009.
- Leujune, M., Dourand-Drouhin, O., Henocque, J., Bouzerar, R., Zeinert, A., Benlahsen, M. (2001). "Optical investigation and Raman scattering characterization of carbon bonding in hard amorphous hydrogenated carbon films." *Thin Solids Films*. **389**. 233 – 238.
- Liebermen, M. A. and Lighterberg, J. A. (1994). "Principles of Plasma Discharges and Materials Processing." New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley and Sons, Inc.
- Lightowlers, E.C. (1991). "Photoluminescence Characterisation." In Stradling, R.A. and Kliepstein, P.C. (ed.). "Growth and Characterization of Semiconductors." Bristol, England: Adam Hilger. p 135 –163.
- Lu, W. (1999). "Sputtering Deposition and Characterization of Ultrathin Amorphous

Carbon films.” University of California, Berkeley: Ph.D thesis.

Luft, W., and Tsuo, Y.S. (1993). “Hydrogenated amorphous Silicon Alloy Deposition Processes.” Marcell Decker, Inc: New York, Basel, Hongkong.

Manage, D.P. (1998). “Structural and Optical Characterization of Hydrogenated Amorphous Carbon Thin Films.” University of Toronto: Ph.D Thesis

Maharizi, M., Croitoru, N., Seidman, A.(2002). “Study of the influence of Ar on the information of diamond-like bonds in films obtained from CH<sub>4</sub>+Ar, RF plasma deposition.” *Journal of Non-Crystalline Solids*. **289**. 221 – 227.

Milne, W.J., Ilie, A., Cui, J.B., Ferrari, A., Robertson, J. (2001). “Field emission from nano-cluster carbon film.” *Diamond and Related Materials*. **10**. 260 – 264.

Mokuno, Y., Chayahara, A., Horino, Y., Nishimura, Y. (2002). “Formation of hydrogenated amorphous carbon films by plasma based ion implantation system applying RF and negative high voltage pulses through single feedthrough.” *Surface and Coating Technology*. **156**. 328 – 331.

Mott, N.F. and Davis, E. A. (1971). “Electronic Processes In Non-Crystalline Materials.” Oxford: Clarendon Press.

Morrison, N.A., Rodil, S.E., Ferrari, A.C., Robertson, J., Milne, W.I. (1999). “High rate deposition of ta-C:H using an electron cyclotron wave resonance plasma source.” *Thin Solid Fims*. **337**. 71 – 72.

Murase, K., Takahashi, Y., Nakajima, Y., Namatsu, H., Nagase, M., Kurihara, K., Iwadate, K., Horiguchi, S., Tabe, M., and Izumi, K. (1995). “Transport properties of Silicon Nanostructures Fabricated on SIMOX substrates.” *Microelectronic Engineering*. **28**. 399 – 405.

- Mutsukura, N., Inoue, S., and Machi, Y. (1992). "Deposition mechanism of hydrogenated hard-carbon films in a CH<sub>4</sub> rf discharge plasma." *J. Appl. Phys.* **72**(1). 43 – 53.
- Nagels, P. (1985). "Electronics Transport in Amorphous Semiconductors." In Brodsky, M. H. (ed.). "Amorphous Semiconductors." Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag.
- Neuhaeuser, M., Hilgers, H., Joeris, P., White, R. and Windeln, J. (2000). " Raman spectroscopy measurements of DC-magnetron sputtered carbon nitride (a-C:N) thin films for magnetic hard disk coatings". *Diamond and Related Materials.* **9**. 1500 – 1505.
- Nicholson, D.R.(1983). "Introduction to Plasma Theory." New York: John Wiley & Sons.
- Nishio, K., Koga, J., Ohtani, H., Yamaguchi, T., Yonezawa, F. (2001). "Positional dependence of optical absorption in silicon nanostructure." *Journal of Non-Crystalline Solids.* **293 – 295**. 705 – 708.
- Nagatsu, M., Sano, T., Takada, N., Toyoda, N., Tanga, M., Sugai, H. (2002). "Characteristics of hydrogenated amorphous carbon films deposited by large-area microwave sustained surface wave plasma." *Diamond and Related materials.* **11**. 976 – 979.
- Oh, U.C., Cheng, D. G., Lu, F. X., Je, J. H. (1999). "Bombarding energy dependence of bonding structure in amorphous carbon interlayer and its effect on diamond nucleation." *J. of Mat. Res.* **14**. 2029 – 2035.
- Paret, V. and Theye, M.L. (2000). "Influence of disorder on the density of  $\pi$  and

$\sigma$  states in hydrogenated amorphous carbon.” *Journal of Non-Crystalline Solids*. **266 – 269**. 750 – 754.

Patil, D.S., Ramachandran, K., Ventkatramani, N., Pandey, M and D’Chunda, R. (2000). “Microwave plasma depositions of diamond like carbon coatings.” *Pramana Journal of Physics, Indian Academy of Sciences*. **55**. 933 – 939.

Perkin Elmer (1996). “System 2000R NIR FT-Raman (DPY).” United Kingdom: Perkin-Elmer Co.

Perkin Elmer (1998). “Spectrum GX Raman FT-IR User’s Guide.” United Kingdom: Perkin-Elmer Co.

Perkin Elmer (2000a). “Spectrum GX User’s Guide.” United Kingdom: Perkin-Elmer Co.

Perkin Elmer (2000b). “LS 55 User’s Guide.” United Kingdom: Perkin-Elmer Co.

Peyghambarian, N., Koch, S.W., Mysyrowicz, A. (1993). “Introduction to Semiconductor Optics.” New Jersey: Prentice-Hall, Inc.

Polo, M. C., Andujar, J.L., Hart, A., Robertson, J., Milne, W.I. (2000). “Preparation of tetrahedral amorphous carbon films by filtered cathodic vacuum arc deposition.” *Diamond and Related materials*. **9**. 663 – 667.

Racine, B., Benlahsen, M., Zellama, K., Bourerar, R., Kleider, J.P., von Bardeleben, H.J. (2000). “Electronic properties of hydrogenated amorphous carbon films deposited using ECR-RF plasma Method.” *Diamond and Related Materials*. **10**. 200 – 206.

Reif, R. and Kern, W. (1991). “Plasma-Enhanced Chemical Vapor-Deposition.” In

Vossen, J.L. and Kern, W. "Thin Film Processes." Boston, San Diego, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto: Academic Press, Inc.

Rydzkowski, J.(2001). "IR Spectroscopy in catalysis." *Catalysis Today*. **68**. 263 – 381.

Robertson, J. (1996a). "Electronic processes in hydrogenated amorphous carbon." *Journal of Non-Crystalline Solids*. **198 – 200**. 615 – 618.

Robertson, J. (1996b). "Amorphous carbon." *Current Opinion in Solid State and Materials Sciences*. **1(4)**. 557 – 561.

Robertson, J. (1996c). "Photoluminescence mechanism in amorphous hydrogenated carbon." *Diamond and Related Materials*. **5**. 457 – 460.

Robertson, J. (1997). "Electronic structure of diamond-like carbon." *Diamond and Related Materials*. **6**. 212 – 218.

Robertson, J. (2002a). "Diamond-like amorphous carbon." *Materials Science and Engineering*. **R 37**. 129 – 281.

Robertson, J. (2002b). "Properties and prospects for non-crystalline carbons." *Journal of Non-Crystalline Solids*. **299 – 302**. 798 – 804.

Robertson, J. and Milne, W. (1998). "Band model for emission from diamond-like Carbon and diamond." *Journal of Non-Crystalline Solids*. **227 – 230**. 558 – 564.

Rohrer, H. (1996). "The nanoworld: chances and challenges." *Microelectronic Engineering*. **32**. 5 – 14.

Roosnagel, S.M. (1991). "Glow discharge Plasmas and Sources for Etching and Deposition." In Vossen, J.L. and Kern, W. "Thin Film Processes II". Boston,

San Diego, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto: Academic Press, Inc.

Rusli, Amaratunga, G.A.J., Silva, S.R.P. (1996). "Highly luminescent hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) thin films." *Optical Materials*. **6**. 93 – 98.

Rusli, Robertson, J., Amaratunga, G.A.J. (1997). "Photoluminescence in hydrogenated amorphous Carbon." *Diamond and Related materials*. **6**. 700 – 703.

Sarangi, D., Panwar, O.S., Kumar, S., and Bhattacharyya, R.(2000a). "Characterisation of a saddle field fast atom beam source and its application to the growth of diamond-like carbon films." *Vacuum*. **58**. 609 – 627.

Sarangi, D., Panwar, O.S., Kumar, S., and Bhattacharyya, R.(2000b). "Characterization studies of diamond-like carbon films grown using a saddle-field fast-atom-beam source." *J. Vac. Sci. Technol. A* **18(5)**. 2302 – 768.

Sarangi, D., Godon, C., Granier, A., Moalic, R., Goullet, A., Turban, G., Chauvet, O. (2001). "Carbon nanotubes and nanostructures grown from diamond-like carbon and polyethylene." *Appl. Phys. A*. **73**. 765 – 768.

Sagnes, E. (1998). "Influence of DC Saddle-Field Discharge Deposition Parameters on the Structure of Hydrogenated Amorphous Carbon Semiconductor." University of Toronto: Ph.D thesis.

Sagnes, E., Szurmak, J., Manage, D., Zukotynski, S. (1999). "Structure of hydrogenated amorphous carbon deposited using saddle-field glow discharge in methane." *Journal of Mon-Crystalline Solids*. **249**. 69 – 79.

Satyanarayana, B.S., Hart, A., Milne, W.I., Robertson, J. (1998). "Field emission from tetrahedral amorphous carbon." *Diamond and Related Materials*. **7(2 – 5)**. 656 – 659.



Schroder, D.K. (1990). “Semiconductor Material and Device Characterization.”

Singapore: John Wiley & Sons, Inc.

Shahedipour, S. (1998). “Diamond Synthesis on Steel Substrates Using Magneto-Active Plasma Chemical Vapor Deposition With Novel In Situ FTIR Spectroscopy Characterization.” University of Missouri-Columbia: Ph.D dissertation.

Shohet, J.L. (1971). “The Plasma State.” New York: Academy Press.

Shimizu, T., Nakazawa, K., Kumeda, M and Ueda, S. (1982). “Role of hydrogen and fluorine in amorphous silicon as elucidated by NMR and ESR.” *Japanese Journal of Applied Physics*. **21**. L351 – L353.

Stief, R., Schafer, J., Ristein, J., Ley, L., Beyer, W. (1996). “Hydrogen bonding analysis in amorphous carbon by a combination of infrared absorption and thermal effusion experiments.” *Journal of Non-Crystalline Solids*. **198 – 200**. 636 - 640

Street, R.A. (1991). “Hydrogen diffusion and electronic metastability in amorphous silicon.” *Physica B*. **170**. 69 – 81.

Szurmak, J. (1998). “A study of the structural, optical and electrical properties of nitrogen-doped hydrogenated amorphous carbon”. University of Toronto: M. App. Sc. thesis.

Takahashi, K. and Konagai, M. (1986). “Amorphous Silicon Solar Cells.” Translated by Apps. F.R.D. North Oxford Academic Publisher Ltd.

Teo, K.B.K., Ferrari, A.C., Fanchini, G., Rodil, S.E., Yuan, J., Tsai, J.T.H., Laurenti., Tagliaferro, A., J. Robertson, and Milne, W.I. (2002). “Highest optical gap tetrahedral amorphous carbon.” *Diamond and Related Materials*. **11**. 1086 – 1090.

- Theye, M.L., Paret, V., Sadki, A. (2001). "Relations between the deposition conditions, the microstructure and the defect in PECVD hydrogenated amorphous carbon films; influence on the electronic density of states." *Diamond and Related Materials*. **10**. 182 – 190.
- Theye, M.L. and Paret, V. (2002). "Spatial organization of  $sp^2$ -hybridized carbon atoms and electronic density of states of hydrogenated amorphous carbon films." *Carbon*. **40**. 1153 – 1166.
- Tomasela, E., Meunir, C., Mikhilov, S. (2001). "a-C:H thin films deposited by radio-frequency plasma: influence of gas composition on structure, optical properties and stress level." *Surface and Coating Technology*." **141**. 286 – 296.
- Tomozeu, N., Hart, A., Kleinsorge, B., Milne, W.I. (1999). "Optical and electrical properties of a-C:H deposited by magnetic confinement of RF PECVD plasma." *Diamond and Related Materials*. **8**. 522 – 526.
- Trout, C.C. (2001). "Raman Investigation on High Pressure Phases of Carbon Based Novel Networks." Pennsylvania State University: Ph.D Thesis.
- Umehara, Y., Murai, S., Koide, Y., Murakami, M. (2002). "Effect of  $sp^2/sp^3$  bonding ratios on field emission properties of diamond-like carbon films grown by microwave plasma chemical vapor deposition." *Diamond and Related Materials*. **11**. 1429 – 1435.
- Valentini, L., Braca, E., Kenny, J.M., Lozzi, L., Santucci, S. (2001a). "Relationship between tehoptical andmechanical properties of fluorinated amorphous carbon thin films." *Journal of Non-Crystalline Solids*. **291**. 153 – 159.
- Valentini, L., Kenny, J.M., Gerbig, Y., Savan, A., Haefke, H., Lozzi, L., Santucci

- (2001b). "Structure and mechanical properties of argon assisted carbon nitride film." *Thin Solid Films*. **398 – 399**. 124 – 129.
- Valentini, L., Braca, E., Kenny, J.M., Fedosenko, G., Engemann, J., Lozzi, L., Santucci, S. (2002a). "Analysis of the role of fluorine content on thermal stability of a-C:H:F films." *Diamond and Related Materials*. **11**. 1100 – 1105.
- Valentini, L., Braca, E., Kenny, J.M., Fedosenko, G., Engemann, J., Lozzi, L., Santucci, S. (2002b). "Nitrogen doping of fluorinated amorphous carbon thin films: structural and optical properties evolution upon thermal annealing." *Thin Solid Films*. **408**. 291 – 298.
- van De Lagemaat, J. (1998). "Electrochemistry of large bandgap chemically resistant semiconductors." Utrecht University: Doctor thesis.
- Vascan, Lazar, I., Lazar, G. (1999). "The influence of the deposition parameters on the optical properties of a-C:H thin films." *Fizica Starii Condensate*. **XLV – XLVI**. 187 – 193.
- Veres, M. Koos, M. Pocsik, L. (2002). "IR study of formation of polymeric hydrogenated amorphous carbon film." *Diamond and Related Materials*. **11**. 1110 – 1114.
- von Keudell, A. (2002). "Formation of polymer-like hydrocarbon films from radical beams of methyl and atomic hydrogen." *Thin Solid Films*. **402**. 1 – 37.
- von Keudell, A., Meirer, M., Hopf, C. (2002). "Growth mechanism of amorphous hydrogenated carbon." *Diamond and Related materials*. **11**. 969 – 975.
- Watson, C.J.H. (1974). "Introduction to Plasma Physics." In Keen, B.E. "Plasma

Physics.” *Conference Series Number 20*. London and Bristol: The Institute of Physics.

Wu, M.L., Howard, K., Grannen, K., Gui, J., Rauch, G.C., Sides, P.J. (2000).

“Properties and durability of thin a-C:H overcoats produced by plasma enhanced chemical vapor deposition.” *Thin Solid Films*. **377 – 378**. 249 – 253.

Xu, J., Ma, T., Li, W., Chen, K., Du, J., Huang, X. (2000). “Novel luminescence

properties of a-C:H films produced by using an organic source at various substrate temperatures.” *Journal of Non-Crystalline Solid*. **226 – 269**. 769 – 772.

Xu, W. (1998). “Structure and Properties of Carbon Black Particle.” Texas Christian University: Ph.D Thesis.

Yin, D., Xu, N., Liu, Z., Han, Y. and Zheng, X. (1996). “Effect of applied bias voltage on the properties of a-C:H films.” *Surface and Coating Technology*. **78**. 31 – 36.

Yu, J., Zhang, Q., Ahn, J., Yoon, S.F., Rusli, Li, Y.J., Gan, B., Chew, K., Tan, K.H.

(2002). “Synthesis of carbon nanostructures by microwave plasma chemical vapor deposition and their characterization.” *Material Science & Engineering B*. **90**. 16 – 19.

Zhang, Q., Yoon, S.F., Ahn, J., Rusli, Yang, H., Gan, B., Yang, C., Watt, F., Teo, E.J.

and Osipowice, T. (2000). “Structural modification of polymeric amorphous hydrogenated carbon films induced by high energetic He<sup>+</sup> irradiation and thermal annealing.” *Diamond and Related Materials*. **9**. 1758 – 1761.

Zhang, W., Tanaka, A., Wazumi, K., Koga, Y. (2002). “Mechanical and tribological

properties of Ar incorporated diamond-like carbon films.” *Thin Solid Films*. **416**. 145 – 152.